



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií



# KOMPLEXNÍ ANALÝZA NÁNOSŮ A USAZENIN VE VODÁRENSKÝCH VRTECH, STUDIUM MECHANISMŮ GENEZE ZANÁŠENÍ

**Bakalářská práce**

*Studijní program:* B3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942R002 – Nanomateriály  
*Autor práce:* **Eva Bernardová**  
*Vedoucí práce:* Ing. Petr Parma





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# COMPREHENSIVE ANALYSIS OF SEDIMENTS AND DEPOSIT IN WATER SUPPLY WELL, THESIS ON THE GENESIS OF CLOGGING

**Bachelor thesis**

*Study programme:* B3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942R002 – Nanomaterials

*Author:* **Eva Bernardová**  
*Supervisor:* Ing. Petr Parma



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií  
Akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Eva Bernardová**  
Osobní číslo: **M11000041**  
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Komplexní analýza nánosů a usazenin ve vodárenských vrtech,  
studium mechanismů geneze zanášení**  
Zadávající katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

### **Z á s a d y   p r o   v y p r a c o v á n í :**

1. Seznámení se s problematikou, vypracování rešerše zejména v oblasti modifikací sekvenčního loužení prvků z kalů a sedimentů.
2. Návrh a provedení analytických rozborů.
3. Vyhodnocení výsledků, zejména porovnání vzorků z různých typů horninového prostředí.
4. Vypracování práce.

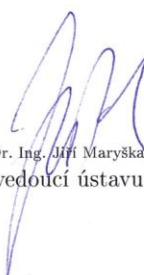
Rozsah grafických prací: dle potřeby  
Rozsah pracovní zprávy: cca 45 stran  
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:

- [1] HOUBEN, G. - TRESKATIS, Chr. Water Well Rehabilitation and Reconstruction. McGraw-Hill, 2007.
- [2] PÉREZ-CID, B. - LAVILLA, I. - BENDICHO, C. Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. Fresenius J Anal Chem, 1999.
- [3] VAN BEEK, C. G. E. M. - BREEDVELD, R. J. M. - JUHÁSZ-HOLTERMAN, M. - OOSTERHOF, A. - STUYFZAND, P. J., Cause and prevention of well bore clogging by particles. Hydrogeology Journal, 2009.
- [4] GUPTA, R. P. - SWARTZENDRUBER, D. Flow-associated reduction in the hydraulic conductivity of quartz sand. Soil Science Society of America Journal, 1962. s. 6-10.
- [5] DE ZWART, A. H. Investigation of clogging processes in unconsolidated aquifer near water supply wells. Doctoral thesis, 2007. 200 s.
- [6] MICHAL, J. - PAVLÍKOVÁ, E. - PETÁK, P. Analýza rud a produktů jejich zpracování. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984. 503 s.
- [7] FERNÁNDEZ ALBORÉS, A. - PARÉZ CID, B. - FERNÁNDEZ G. - FALQUÉ LÓPEZ, E. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. The Royal Society of Chemistry, 2000.
- [8] FALCIANI, R. - NAVARO, E. - MARCHESINIA, M. - GUCCIARDIA, M. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method. J. Anal. At. Spectrom., 2000.
- [9] MOOR, Ch. - LYMBEROPOULOU, T. - DIETRICH, V. J. Determination of Heavy Metals in Soils, Sediments and Geological Materials by ICP-AES and ICP-MS. Mikrochimica Acta, 2001.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Petr Parma  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Konzultant bakalářské práce: RNDr. Jiřina Macháčková, Ph.D.  
Datum zadání bakalářské práce: 21. října 2013  
Termín odevzdání bakalářské práce: 16. května 2014

  
prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan



  
prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.  
vedoucí ústavu

V Liberci dne 21. října 2013

## Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

## **Poděkování**

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu Ing. Petru Parmovi a velkou trpělivost a veškerou pomoc. Také bych chtěla poděkovat Haně Pohlreichové, která mi při experimentální části velmi pomáhala.

## **Abstrakt**

Bakalářská práce se zabývá možnostmi chemické analýzy nánosů a sedimentů z vodárenských vrtů v souvislosti s řešením příčin a způsobů odstranění kolmatace vrtů.

Práce je zaměřena zejména na způsob sekvenčního loužení pevných vzorků a jejich následnou analýzu technikou ICP.

V průběhu práce jsou porovnávány různé způsoby sekvenčního loužení, dále je komparována jeho účinnost ve srovnání s celkovým tlakovým rozkladem směsí koncentrovaných kyselin. Na základě výsledků byl vybrán systém sekvenčního loužení dle Tessiera.

Zvolený systém loužení byl testován s ohledem na opakovatelnost a rozptyl výsledků. Následně byly touto metodou analyzovány dva vzorky odebrané z vodárenských vrtů.

V obou vzorcích byly nalezeny koncentrace vybraných prvků řádově přesahující průměrné obsahy v zemské kůře. Tyto obsahy jsou indikátorem probíhajících kolmatačních procesů.

## **Abstract**

The bachelor thesis deals with the possibilities of the chemical analysis of deposit and sediment in the water supply wells. It also deals with causes of well bore clogging and its removal.

The thesis is focused on different ways of sequential extraction. Its efficiency is compared to the total microwave decomposition, which uses mixture of concentrated acids. Based on the results was selected the Tessier method.

System of the extraction was tested with regard to repeatability and scatter of the results. Two samples from water well supplies were analysed with this method.

Concentration above the Earth's crust average were found in both samples. These volumes are indicators of well bore clogging.

## **Klíčová slova**

zanášení, vodárenský vrt, sekvenční extrakce, Tessier, ICP

## **Key words**

clogging, water well supply, sequential extraction, Tessier, ICP

# Obsah

ÚVOD.....	10
TEORETICKÁ ČÁST .....	11
1 Problematika kolmatace.....	11
1.1 Mechanické zanášení.....	11
1.2 Chemické zanášení .....	11
1.3 Biologické zanášení.....	12
1.4 Diagnostika a regenerace vrtů.....	12
2 Tessierova metoda.....	13
2.1 Iontově výměnný podíl.....	14
2.2 Podíl vázaný na uhličitany .....	14
2.3 Podíl vázaný na Fe, Mg a Al oxidy .....	15
2.3.1 Dithioničitan sodný .....	15
2.3.2 Hydroxylamin hydrochlorid .....	16
2.3.3 Šťavelan amonný.....	16
2.3.4 Podmínky rozpuštění Fe a Mn oxidů .....	16
2.3.5 Podíl vázaný na organickou matrici .....	18
2.4 Zbytková frakce .....	19
3 Příbuzné extrakční metody .....	19
3.1 BCR .....	19
3.2 Krátká extrakce podle Maize .....	20
4 Mikrovlnný rozklad .....	20
5 Kvalitativní a kvantitativní analýza pomocí ICP .....	21
5.1 ICP – OES.....	21
5.1.1 Sekvenční uspořádání.....	22
5.1.2 Simultánní uspořádání .....	22
5.2 ICP – MS .....	23
5.3 Interference ICP .....	23
5.3.1 Nespektrální interference.....	24
5.3.2 Spektrální interference.....	24
6 pH a oxidačně redukční (redox) potenciál.....	25
6.1 pH.....	25
6.2 Redoxní potenciál.....	25



7	Statistický aparát .....	26
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
1	Seznam použitých chemikálií .....	27
2	Použité přístroje .....	28
3	Analyzované vzorky.....	28
3.1	Vzorek MA .....	28
3.2	Vzorek K-5.....	30
4	Extrakce - postup dle Tessiera .....	1
4.1	Iontově výměnný podíl.....	32
4.2	Podíl vázaný na uhličitany .....	33
4.3	Podíl vázaný na oxidy Fe, Mn, Al.....	33
4.4	Podíl vázaný na organickou matici .....	33
4.5	Zbytková frakce .....	33
4.6	Rozklad v mikrovlnce.....	34
5	Použití dalších činidel.....	34
6	Test opakovatelnosti.....	35
7	Měření a naměřené hodnoty.....	35
7.1	Různá činidla.....	36
7.2	Sekvenční extrakce a mikrovlnný rozklad.....	38
7.3	Chyby měření.....	39
7.1	Porovnání vzorků z různého horninového prostředí .....	41
7.2	Vzorek kontaminovaný $\text{Cr}^{+IV}$ .....	42
8	Diskuze výsledků .....	43
	ZÁVĚR .....	47
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	48
	SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK.....	50

# ÚVOD

Vrty jsou zdrojem pitné a užitkové vody, ale také se používají k odvodňování území. Časem se výnosnost vrtu snižuje v důsledku zanášení. Někdy je finančně výhodnější vrt zregenerovat než vybudovat nový a starý zlikvidovat. Regenerace vrtu může mít dlouhodobý efekt, ale někdy je tento efekt krátkodobý a pak se obnova nevyplatí.

Pro správnou regeneraci je důležitá předchozí analýza. Jedna z analýz, která se provádí, je speciální stanovování prvků a jejich chemických forem. Pro jejich určení byla použita Tessierova metoda.

V teoretické části byla vypracována rešerše na téma Tessierovy metody a jejích příbuzných metod a na popis principu spektroskopie ICP (OES, MS), která byla použita na kvalitativní a kvantitativní analýzu.

Tessierova metoda v pěti sekvenčních krocích odděluje kovy vázané různé frakce, a tím zjišťuje jejich chemické formy.

Tato práce překládá výsledky z několika testů. Nejprve byla vybrána činidla pro extrakce, poté se porovnal mikrovlnný rozklad s výluhy podle Tessiera. Pak se zjišťovalo, jak je uvedený postup přesný a opakovatelný. Nakonec byly porovnány vzorky z vrtů z různých lokalit a další vzorek, u kterého se speciálně stanovoval Cr.

Práce byla řešena v rámci výzkumného úkolu TAČR č. TA03020290 „Regenerace vrtů – vývoj nástrojů pro vyhodnocení stavu a následného využití jímacích objektů“.

# TEORETICKÁ ČÁST

## 1 Problematika kolmatace

Zanášení vrtů neboli kolmatace je důsledkem řady jevů: sedimentace, filtrace, chemických změn způsobených stykem vody s horninovým prostředím a biologických či mikrobiologických procesů. Kvůli těmto procesům se postupem času vydatnost vrtů snižuje.

Při zanášení se v principu ucpávají póry v obsypu, kterými se voda dostává dovnitř do vrtu, následně se zanáší i póry horninového prostředí vně vrtu a vzniká až několik centimetrů silná kolmatační vrstva. To může mít za následek i změnu kvality vody, včetně jejího zlepšení. [1]

Existují tři druhy kolmatace, a to mechanické, chemické a biologické zanášení. Všechny tři druhy se vyskytují společně a také se navzájem ovlivňují.

### 1.1 Mechanické zanášení

Mechanické zanášení (filtrace, sedimentace) je způsobeno usazováním nerozpuštěných částic okolo vrtu, které se vyplavují společně s vodou. Částice ovlivňují jak samotný vrt, tak zvodeň<sup>1</sup>. Na rychlost zanášení má vliv velikost proudění podzemní vody, velikost a koncentrace částic, a to jak se čerpadlo zapíná a vypíná. Zásadní vliv má také rychlost čerpání. Při přetěžování vrtu (příliš vysoký odběr) vrt „pískuje“ a kolmatace nastává velmi brzy.

Částice jsou ovlivněny různými silami: mezimolekulárními (van der Waalsovy, Coulombovské), fyzikálně-chemickými a hydraulickými. [1]

Pokud ve vrtu převládají hydraulické síly, bude docházet k menšímu zanášení. [1]

### 1.2 Chemické zanášení

Chemické sloučeniny způsobují další druh kolmatace. Jsou to zejména hydroxidy železa a manganu (okrové inkrustace), uhličitany vápníku a hořčíku a hydroxidy hliníku. [2]

Tyto inkrustace se tvoří kvůli přítomnosti kyslíku, při změně pH do alkalické oblasti nebo při zvýšení oxidačně-redukčního potenciálu. V neposlední řadě může docházet k vysrážení sulfidů přítomností malých koncentrací sulfanu, jakožto produkci mikrobiologických procesů.

---

<sup>1</sup> Zvodeň je spojitě těleso naakumulované podzemní vody, které si může s okolím vyměňovat hmotu (např. rozpuštěné látky). [3, 4]

Mezi chemické zanášení se také počítá koroze materiálu pažnice, protože potom do vrtu vniká větší množství písku a je možný jeho kolaps.

### **1.3 Biologické zanášení**

Biologická složka kolmatace je způsobena přítomností živých organismů v okolí vrtu a ve zvodni. Mikroorganismy vytvářejí slizovitý povlak, na kterém se zachytávají částice jílu, písku a dalších nerozpuštěných látek, a tím dojde k zanášení pórů pažnice a snížení porozity obsypu.

Pokud jsou ve vrtu či zvodni příhodné podmínky (světelné, teplotní, dostatek živin), organizmy se množí v nadmíře a je nebezpečí vzniku kyslíkového deficitu (kyslík se spotřebovává na rozklad těl mikroorganismů či řas).[1]

Bakterie jsou i příčinou vzniku srážení uhličitánů, železitých hydroxidů a také redukce síranů na sulfidy.

### **1.4 Diagnostika a regenerace vrtů**

Jelikož jsou vrty finančně náročná záležitost, je výhodnější starý vrt zregenerovat. Aby regenerace byla účinná, provádí se nejprve diagnostika vrtu, která se zabývá jak přírodními jevy, tak i konstrukčními vadami.

Při regeneraci vrtu se vyhodnocuje kvalita vody, vtok písku, interval používání čerpadla, okolní prostředí zvodně, objem částic, jejich velikost a koncentrace, biologická složka a mnoho dalších parametrů.

Základní techniky pro diagnostiku jsou karotáž<sup>2</sup> a televizní kamera. Karotážní metoda vyžaduje zbudování průzkumného vrtu v okolí. Karotáží se zjišťuje proudění vody ve vrtu, vtok vody do vrtu, kontrola štěrkového obsypu či stav pažnice atd. Televizní kamera se používá na určování stavu pažnice (koroze, zanesení), efektivní hloubky vrtu, přítomnosti cizích objektů atd. Mezi další metody diagnostiky patří měření odporu prostředí pomocí různě vzdálených elektrod či využití zdroje a detektoru neutronů. Pomocí těchto metod je možno analyzovat stav prostředí vně vrtu.

Regenerace vrtu se provádí po analýze, která rozhodla, zda vrt zregenerovat, nebo ho odstavit a vybudovat nový. Při obnově vrtu se nejprve oddělí a následně odstraní usazeniny z obsypu a přilehlé zvodně a pak se monitoruje, zda regenerační práce byly úspěšné.

---

<sup>2</sup> Karotáž je sada geofyzikálních měření, které určují vlastnosti horniny v blízkosti vrtu, kapaliny ve vrtu a zjištění technického stavu vrtu. [5]

Regenerační prací je myšleno obnovení obsypu, vyjmutí cizích předmětů či obnovení perforačních otvorů. Jsou zde tři způsoby, kterými lze vrt obnovit, a to mechanický, chemický a kombinovaný. Při mechanické obnově se vrtem prohání voda a vzduch, který uvolňuje nerozpuštěné částičky. Chemická regenerace uvolňuje rozpustné usazeniny pomocí jiné chemické látky, která mění pH a redoxní potenciál. Častými činidly jsou kyseliny chlorovodíková, peroxid vodíku, dithioničitan sodný. Kombinovaná regenerace spojuje dohromady předchozí dva typy. Činidlo se vhání pomocí mechanického zařízení, a tím se zvyšuje jeho účinnost.

Mechanické znečištění je hůře odstranitelné než chemické. U chemického jsou zanesené části lehce přístupné, ale u mechanického se může zanesená část dostávat dál od vrtu a tudíž plocha, respektive objem, kterou je nutno vyčistit, je větší. [6]

Pro správný výběr typu regenerace je nutná náležitá analýza, což je důležité pro výběr činidla. Jednou z analýz používaných na určení kovů v nánosech a usazeninách je Tessierova metoda sekvenčního loužení kovů.

## **2 Tessierova metoda**

Jmenovaný postup je extrakční metoda, která se používá na výluh kovů z půd, nánosů, sedimentů atd.

Extrakce patří mezi separační metody, které umožňují přechod látek mezi složkami systému nebo jejich rozdělení podle mobility v určitém prostředí. Separace vede ke stavu, ve kterém můžeme určit látky systému. Může být provedena buď např. v systému dvou nemísitelných kapalin, nebo mezi kapalinou a pevnou látkou.

Dále může být extrakce jednokroková nebo mnohakroková (sekvenční). Sekvenční extrakce se často využívá pro přírodní vzorky (půdy, kaly, nánosy). [7]

Tessierova metoda sekvenčního loužení byla vyvinuta pro analýzu půd a sedimentů. V předkládané práci je ověřena její využitelnost pro kaly z vodárenských vrtů, které se od půd a sedimentů mohou značně lišit fyzikálními a chemickými vlastnostmi.

Tessierova metoda je pětikroková. V pěti krocích se postupně oddělují kovy vázané na jednotlivé frakce. V tomto případě to jsou frakce iontově výměnná, vázaná na uhličitany, vázaná na oxidy Fe a Mn, vázaná na organickou matici a zbytková. [8]

Při výluhu kovů se nastavují takové podmínky, aby extrakce byla co nejefektivnější. V podstatě lze touto metodou oddělit kovy vázané ve vzorku zeminy či sedimentu v různých

formách. V praxi je ale většinou na základě analýzy mineralizátu vzorku získaného totálním rozkladem (nebo na základě jiných, specifických kritérií) vytipován pouze určitý sortiment prvků. Ve speciálních případech, kdy je ve středu zájmu pouze jeden až dva prvky, mohou být podmínky optimalizovány pro potřeby loužení tohoto prvku.

Při provádění sekvenčního loužení se vzorek vždy mezi jednotlivými kroky zcentrifuguje, supernatant je uchován k následující analýze, dále se vzorek promyje destilovanou vodou a znovu zcentrifuguje. Pak se kvantitativně převede dalším činidlem do původní vzorkovnice.

## **2.1 Iontově výměnný podíl**

V prvním kroku se uvolňují kovy, které jsou slabě vázané a které se mohou uvolnit iontovou výměnou, tzn. výměnou iontů mezi rozpouštědlem a pevnou látkou. [9] Jsou slabě vázané na povrchu částic elektrostatickými silami. [10] V půdách běžně probíhá výměna  $\text{Na}^+$  za  $\text{Ca}^{2+}$ . [3]

Jako činidla se používají elektrolyty ve vodném prostředí. [10]

Tessier et al. [8] používá dvě činidla, a to 1 M chlorid hořečnatý  $\text{MgCl}_2$  při pH 7, nebo 1 M octan sodný  $\text{CH}_3\text{COONa}$  při pH 8,2 za stálého třepání po jednu hodinu. Důležité je, aby nedocházelo ve vzorku k žádným podstatným chemickým změnám majícím za následek přechod jednotlivých forem sledovaných prvků (např. rozkladu uhličitánů vlivem nízké hodnoty pH, oxidaci či redukci analytu apod.)

V tomto loužícím kroku se ionty kovů vyměňují za ionty  $\text{Mg}^{2+}$  nebo  $\text{Na}^+$ .

## **2.2 Podíl vázaný na uhličitany**

Uhličitany jsou citlivé na změnu pH a iontovou výměnu, proto se některé uhličitany mohou uvolnit již v prvním kroku, zpravidla pouhým rozpouštěním. [9, 10]

Řízené rozpouštění uhličitánů se provádí v kyselém prostředí. Využívá se 1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  okyselený na pH 5. Okyselení zajišťuje kyselina octová  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Extrakce probíhá za stálého třepání po dobu pěti hodin. [8]

Jako další činidla se používají neupravená  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová), která se speciálně používá na výluh olova. [10]

## 2.3 Podíl vázaný na Fe, Mg a Al oxidy

Oxidy železa a manganu vyplňují prostor mezi částicemi nebo tvoří povlak na povrchu částic. Jsou to skvělé zachycovače stopových kovů a dalších látek. Zejména oxidy a uhličitany železa jsou pro svou vynikající sorpční schopnost využívány i v laboratoři jako „zametače“ (scavengers). V redukčním prostředí nebo při zahřátí mohou tyto oxidy nasorbované prvky uvolňovat nebo sami přecházet na jiné chemické formy, a tím ztrácet své sorpční schopnosti. [8, 9]

Gleyzes et al. [10] popisuje, že výluh různých druhů oxidů Fe a Mn se dá rozdělit podle jejich krystalinity. Buď se dají extrahovat krystalické, nebo amorfní oxidy. Záleží na koncentraci a druhu činidla, na čase extrakce, ale i na tom, zda se extrahuje za tmy, světla, nebo za asistence UV záření (týká se sloučenin šťavelanu amonného). [9, 10]

Tessier et al. [8] popisuje v tomto kroku dva způsoby loužení. Buď se louží v roztoku 0,3 M dithioničitanu sodného, 0,175 M citronanu sodného s 0,025 M kyselinou citrónovou a za laboratorní teploty se po dobu šesti hodin třepe, nebo se louží v roztoku 0,04 M hydroxylaminu hydrochloridu  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , který je rozpuštěn v 0,25% kyseliny octové při teplotě 95 °C s občasným protřepáním taktéž po dobu šest hodin.

Dalším používaným činidlem je např. šťavelan amonný  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$  v kombinaci s kyselinou šťavelovou  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  či s kyselinou askorbovou  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  [10] nebo také TEA (triethylhliník) [11].

Jelikož se v tomto kroku vylouhuje největší podíl kovů, budou zde činidla, která se na jejich extrakci používají, popsána podrobněji.

### 2.3.1 Dithioničitan sodný

Dithioničitan sodný je velmi silné redukční činidlo, proto je zapotřebí citronanu sodného, který dodá hydroxylovou skupinu volnému kationtu, čímž stabilizuje pH a oxidační potenciál a zabraňuje tvorbě  $\text{FeS}$  sloučenin. [12, 13]

Velmi dobře rozpouští krystalický a amorfní oxid Fe, ale pro rozklad Al je lepší kyselina octová. [10, 14]

Nevýhodou dithioničitanu je, že již z výroby bývá kontaminovaný zinkem, a je proto velmi důležité připravit i slepý pokus nebo provést přečištění chemikálie. Jeho další nevýhodou je, že při analýze (ICP-OES, ICP-MS) zhasíná plazmu v důsledku vysoké koncentrace solí. Tomuto jevu lze předejít vyšším ředěním vzorku, avšak za cenu ztráty citlivosti. [8, 10]

### 2.3.2 Hydroxylamin hydrochlorid

Schopnost hydroxylaminu rozpouštět oxidy kovů je závislá na pH, koncentraci, době extrakce a teplotě, proto existuje velké množství postupů pro extrakci. Například se dá hydroxylamin rozpustit v kyselině dusičné, nebo v kyselině chlorovodíkové. [10]

V závislosti na kombinaci pak dochází k rozpouštění buď krystalické či amorfní fáze, rozkladu oxidů Mn nebo Fe.

### 2.3.3 Šťavelan amonný

U tohoto činidla, jak už bylo zmíněno, záleží na světelných podmínkách. Zase se pak rozpouští jiná forma oxidů (krystalická, amorfni). [10]

Krystalické oxidy Mn a Fe rozpouští jen trochu, což je jejich nevýhoda. Ovšem v případě amorfni forem Al jsou jeho výsledky lepší než u jiných činidel. [13]

McKeague a Day [14] tvrdí, že velmi záleží i na typu půdy. V jednom případě mají lepší výsledky s dithioničtanem, v druhém zase se šťavelanem.

Gleyzes et al. [10] také uvádí, že se dají zvlášť rozlišit kovy vázané na Fe, Mn. Např. při použití 0,1 M  $\text{HNO}_3$  nebo 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (loužení 30 minut, při pokojové teplotě) vylouhuje oxidy Mn. 0,25 M  $\text{HCl}$  (třepání 30 minut, při 50°C) či 0,04 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (3 hodiny, při 100°C) vylouhují pouze oxidy Fe.

### 2.3.4 Podmínky rozpuštění Fe a Mn oxidů

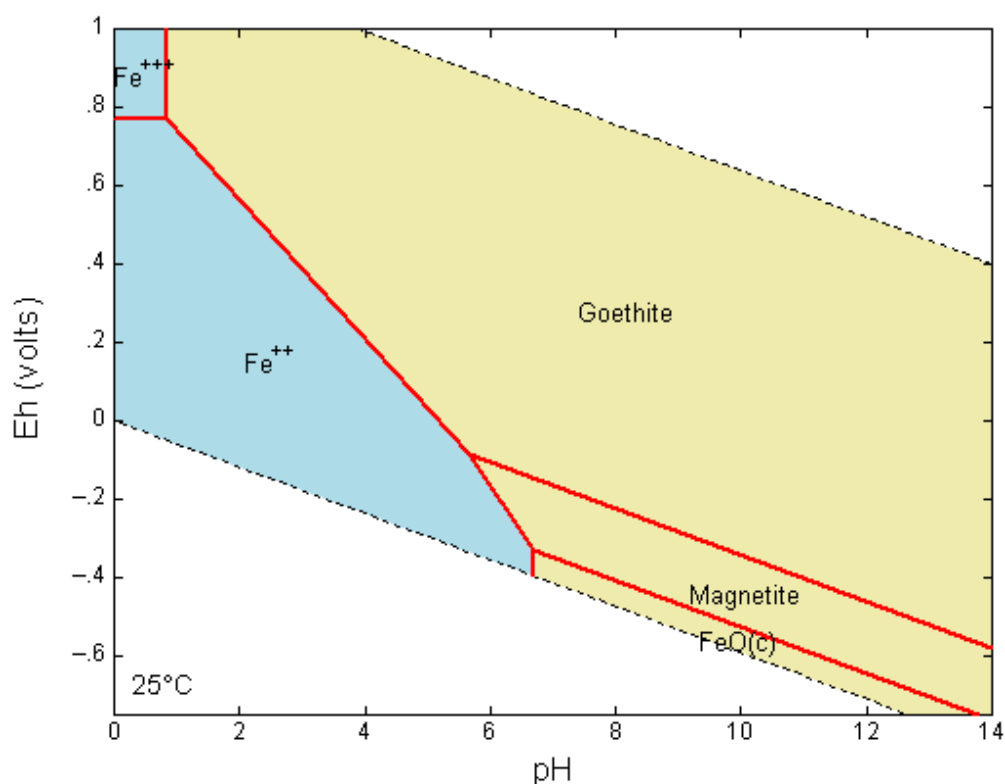
V tomto kroku při použití dithioničtanu jsou podmínky pro rozklad následující:  $\text{pH} \approx 5 - 6$  a  $\text{Eh} \approx 225 - 248$  mV. V literatuře [10] se uvádí, že Eh dithioničtanu je -1,12 V, což značí, že je to velmi silné redukční činidlo. Po přidání citronanu sodného však hodnota Eh výrazně vzroste a podmínky v loužici směsi se dostanou do neutrální až mírně oxidační oblasti. Pro tento krok je důležité, aby podmínky byly odpovídající podmínkám v oblasti rozpouštění pevných oxidů železa a manganu (viz stavové diagramy na obrázku 1 a 2). Zároveň je velmi nežádoucí přítomnost silně oxidačního prostředí, které by mohlo způsobit oxidační rozklad organických látek přítomných ve vzorku již v tomto kroku, a tedy zkreslit požadovanou informaci o obsahu prvků vázaných na oxidy Fe a Mn.

Za účelem porovnání nastavených podmínek výluhů s fázovými přechody forem Mn a Fe byly získány fázové diagramy uvedené na obrázcích 1 a 2.

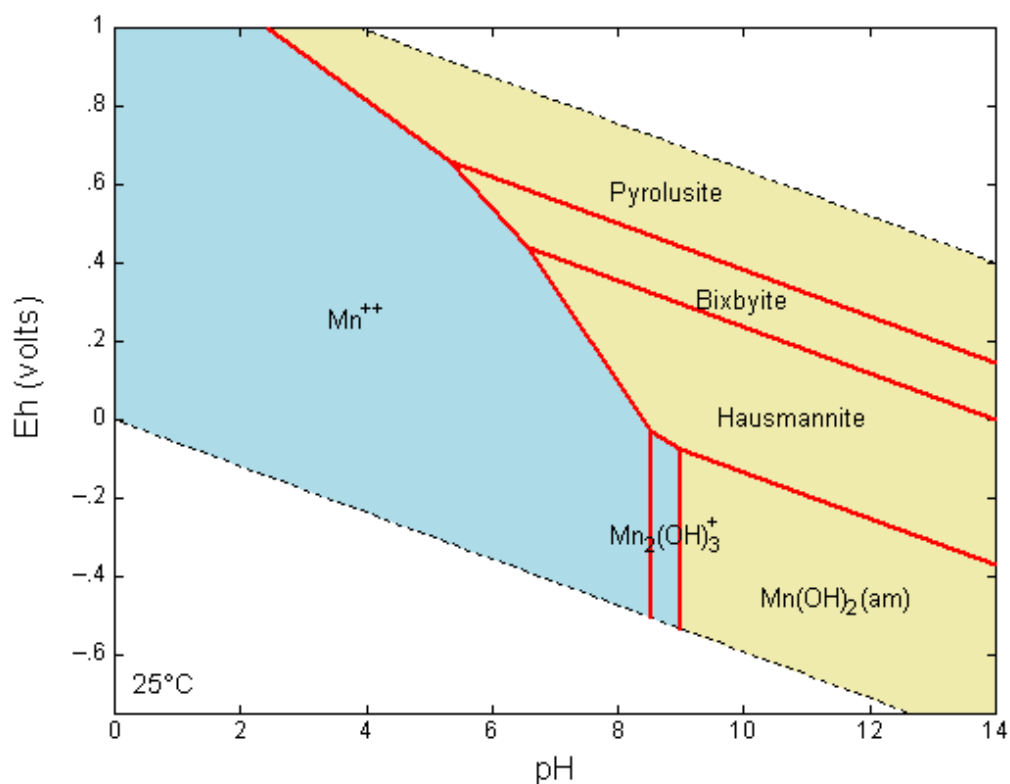


Z diagramů na obrázku 1 a 2 je vidět, že Fe i Mn jsou v tomto systému v iontové formě. Podmínky při loužení jsou v případě oxidů železa na hranici mezi iontovou formou a pevnou fází. Důvodem nastavené hranice je, aby došlo k rozpuštění oxidů Fe a Mn, avšak za co nejmírnějších podmínek. Nízká hodnota pH spolu s vysokou hodnotou Eh by vedly, jak již bylo popsáno výše, k oxidaci organické matrice. Příliš razantní podmínky (např. velmi nízká hodnota Eh) by mohly také vést ke změnám zbývající matrice vzorku a zvýšit tak výtěžek tohoto kroku mimo oblast rozkladu oxidů Mn a Fe.

Diagramy vyjadřují rozpustnost pevné a kapalná fáze v systému Fe (Mn) – H<sub>2</sub>O a jsou vypočítány pro  $\{Fe^{+2}\} = 0,01 \text{ mol/kg}$  a pro  $\{Mn^{+2}\} = 0,01 \text{ mol/kg}$ . Přerušované čáry ohraničují spodní a horní mez stability H<sub>2</sub>O. Výpočet byl proveden programem act2 z programového systému Geochemist's Workbench (GWB - Bethke, 2000) s termodynamickou databází tul014.dat. [15]



**Obrázek 1: Fázový diagram rozpustnosti Fe**



**Obrázek 2: Fázový diagram rozpustnosti Mn**

### 2.3.5 Podíl vázaný na organickou matici

Stopové kovy se mohou nacházet v živých organizmech nebo v organických obalech minerálních částic. Tyto kovy se dají uvolnit pomocí oxidace. [8–10]

Vzorky se zahřívají s kyselinami, a jelikož mohou spolu bouřlivě reagovat, je důležité teplotu zvyšovat postupně.

Podle Tessiera et al. [8] je postup následující. Nejprve se ke vzorkům přidá 0,02 M kyselina dusičná HNO<sub>3</sub> a 30% peroxid vodíku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Směs se po dobu dvou hodin zahřívá na 90 °C. Po dvou hodinách se vzorky nechají částečně vychladnout a po vychladnutí se přidá další 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Směs se znovu zahřeje na 90 °C, tentokrát na tři hodiny. Po úplném vychladnutí vzorku se do směsi přilije 3,2 M octan amonný CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, který se rozpustil v 20% HNO<sub>3</sub>, a vzorky se nechají třepat 30 minut.

Problém je, že tímto postupem se nemusí organická matrice rozložit úplně, ale když se použije silnější kyselina (chlorovodíková, koncentrovaná kyselina dusičná), začne se rozkládat i silikátová matrice. [8, 10] Proto je tato frakce také nazývána oxidační. [10]

Octan amonný se používá jako činidlo, které zabraňuje adsorpci kovů na zoxidované sedimenty. [10]

Dalšími používanými činidly jsou chlornan sodný NaClO, NaOH či Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. [10]

## 2.4 Zbytková frakce

V zbytkové frakci se rozkládají kovy navázané na minerály. Jsou navázané v jejich krystalové mřížce. [9, 10]

Vzorky se rozkládají v silných kyselinách nebo jejich směsích, např. kyselině dusičné, kyselině chloristé či kyselině fluorovodíkové. [8–10]

Tento tzv. mokrý rozklad se dělá v otevřeném systému, za zvýšené teploty a při atmosférickém tlaku. Nevýhodou této metody je nebezpečí úniku analytu. [16] Úniky analytu při totálním rozkladu lze odstranit nebo alespoň minimalizovat za použití uzavřeného systému. Dříve se používaly nejrůznější systémy typu autoklávy, sestávající se z tlakového (většinou kovového) pouzdra a inertní vložky. Do této vložky byl navážen vzorek, přidány rozkladné kyseliny a po uzavření bylo celé zařízení vhodným způsobem zahříváno, nejčastěji v laboratorní sušárně. Nevýhodou byla nemožnost kontroly procesů probíhajících uvnitř autoklávy a tedy velmi zdoluhavá a obtížná optimalizace podmínek. V současnosti se k rozkladům téměř výhradně využívají uzavřené systémy s mikrovlnným ohřevem. Tyto systémy mají možnost v průběhu procesu monitorovat teplotu a tlak uvnitř rozkladných nádobek a pomocí zpětné vazby tak celý proces řídit.

## 3 Příbuzné extrakční metody

### 3.1 BCR

BCR (Community Bureau of Reference Procedure) je tříkroková sekvenční extrakce, která je Tessierově metodě velmi podobná, avšak slučuje iontově výměnnou frakci a uhličitánovou frakci do jedné. Druhá je frakce vázaná na oxidy Fe a Mn, třetí je organická frakce se sulfidickou. Většinou se navíc přidává i extrakce zbytková, která se dělá podle Tessiera. [11]

První krok se louhuje v 0,11 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , druhá frakce se louhuje v 0,1 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ . Obě frakce se extrahují šestnáct hodin při pokojové teplotě. Ve třetím kroku se používá 8,8 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , po přidání ke zbylému sedimentu z druhého kroku se vzorek nechá stát jednu hodinu při pokojové teplotě, pak se vloží do lázně o teplotě 85 °C. Když se  $\text{H}_2\text{O}_2$  odpaří na 2-3 ml, přidá se další peroxid vodíku a nechá se odpařit. Nakonec se vzorek nechá vychladnout a dodá se k němu 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Poté se ještě vzorek třepe šestnáct hodin při pokojové teplotě. Zbytková frakce se pak podle Tessiera rozkládá v HF. [17]

Tato metoda byla vyvinuta jako jednoduchá metoda pro porovnávání výsledků. [11]

### 3.2 Krátká extrakce podle Maize

Tato metoda je opět tříkroková. Rozlišuje mobilní (výměnnou), mobilizovatelnou (komplexní, absorbovanou a uhličitánovou formu) a zbytkovou frakci.

V prvním kroku se jako činidlo používá 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  a po dvě hodiny se vzorek třepe za pokojové teploty. Druhý krok se třepe čtyři hodiny, při pokojové teplotě, ve směsi 0,005 M  $\text{DTPA}^3$ , 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  a 0,1 M TEA. Zbytková frakce se louží v směsi lučavky královské s HF. [11, 18]

Dále např. existuje extrakce podle Galána, která se používala ve Španělsku, kde půda byla znečištěna kyselinami. Tato metoda v tomto případě byla lepší než Tessier či BCR. [11]

## 4 Mikrovlnný rozklad

Jak již bylo popsáno výše, lze pro totální rozklad vzorku také použít mikrovlnný rozklad. Tato metoda patří mezi mokré rozklady, které využívají zvýšené teploty a tlaku. Výhodou je, že nedochází ke ztrátám analytu, že je nižší spotřeba činidel a že téměř nedochází ke kontaminaci z vnějšího prostředí. [16]. Moderní mikrovlnná rozkladná zařízení jsou vybavena celou řadou měřicích, bezpečnostních a regulačních prvků nejen pro dosažení maximální účinnosti rozkladu, ale v neposlední řadě i pro zajištění vysokého stupně bezpečnosti těchto zařízení.

Mikrovlnné zařízení používané na TUL je výrobkem rakouské firmy Anton Paar. Jednak umožňuje kontinuální regulaci výkonu magnetronů s krokem 1 W, jednak je pomocí infračidla nepřímě měřena teplota v jednotlivých nádobách, a zejména je prostřednictvím patentovaného systému měřen simultánně tlak ve všech nádobkách. V případě rychlého nárůstu tlaku nebo při dosažení regulačních hodnot pro tlak či teplotu v kterékoli nádobce je automaticky snížen výkon magnetronů, a tím je rozklad zpomalen, aby se předešlo explozi. Systém po ukončení rozkladného cyklu proudem vzduchu automaticky ochladí nádobky s rozloženými vzorky a je tedy možno bez nebezpečí popálení s nimi dále pracovat.

Nevýhodou ovšem může být malé množství vzorku, které se na analýzu používá. Pokud není vzorek plně homogenizovaný, může se nabrat část vzorku, kde např. určitý prvek přebývá či schází.

---

<sup>3</sup> DTPA – diethylenetriaminpentaoctová kyselina

## 5 Kvalitativní a kvantitativní analýza pomocí ICP

Spektrometrie s vázanou plazmou (Inductive Coupled Plasma) patří mezi poměrně nové instrumentální analytické metody. V posledních desetiletích prodělává velký rozvoj. Oproti starším metodám např. AAS (atomová absorpční spektroskopie) nebo XRF (rentgenová fluorescenční spektroskopie) má ICP řadu výhod. Mezi hlavní patří rychlost analýzy při stanovování více prvků najednou, nízký detekční limit, vynikající linearita kalibrační křivky a nízký výskyt matricových interferencí. Další výhodou ICP spektrometrie je skutečnost, že na rozdíl od AAS nepotřebuje zdroj světla pro každý stanovovaný prvek. Nevýhodou jsou však vysoké pořizovací a provozní náklady.

### 5.1 ICP – OES

Základem ICP analyzátoru je radiofrekvenční generátor pracující na frekvenci 27 MHz nebo 40 MHz. Výkon tohoto generátoru se pohybuje kolem 1500 W a je vyzářen cívkou, v jejíž ose je umístěn křemenný „plazmový hořák“<sup>4</sup>. Tímto hořákem protéká argon vysoké čistoty (zpravidla 99,999%). Pro „zapálení“ plazmy je do prostoru hořáku generován vysokonapěťový jiskrový výboj. Tím vznikne primární ionizační stopa. Uvolněné elektrony jsou urychleny elektromagnetickým polem uvnitř cívky a při srážce s atomy argonu způsobují následnou ionizaci. Vzniklá plazma je prostorově vázána a energeticky dotována polem uvnitř cívky. Plazma se vyznačuje velmi vysokou teplotou (v nejteplejší části i více než 10 000 K, většinou však 7 000 – 8 000 K). Do této plazmy je pomocí injektoru přiváděn vzorek, který je předtím pomocí zmlžovače (nebulizéru) převeden na aerosol. Aerosol se dostává do mlžné komory, kde se oddělí větší kapičky od menších, a do hořáku se dostává pouze jeho jemná frakce.

V „plamenu“ plazmy dochází k předávání energie do vzorku, což má za následek řadu procesů – vysoušení kapiček aerosolu, rozbití chemických vazeb, excitaci atomů, ionizaci (i vícenásobnou), excitaci iontů. Následně (v chladnější části plazmy) dochází k deexcitaci excitovaných atomů a iontů a také k rekombinaci iontů. V průběhu deexcitace excitovaných atomů a iontů je přebytečná energie vyzářena ve formě elektromagnetického záření. Záření je vedeno na monochromátor. Zde je rozloženo na optických členech (hranol a mřížka)

---

<sup>4</sup> Termíny hořák a zapálení nejsou v případě ICP zcela správné, neboť nedochází k hoření v pravém slova smyslu, ale jejich používání je zcela běžné.

a následně po průchodu přes fotonásobič detekováno na detektoru, zpravidla na bázi CCD prvku.

Monochromátory jsou sekvenční, simultánní a sekvenčně-simultánní.

### 5.1.1 Sekvenční uspořádání

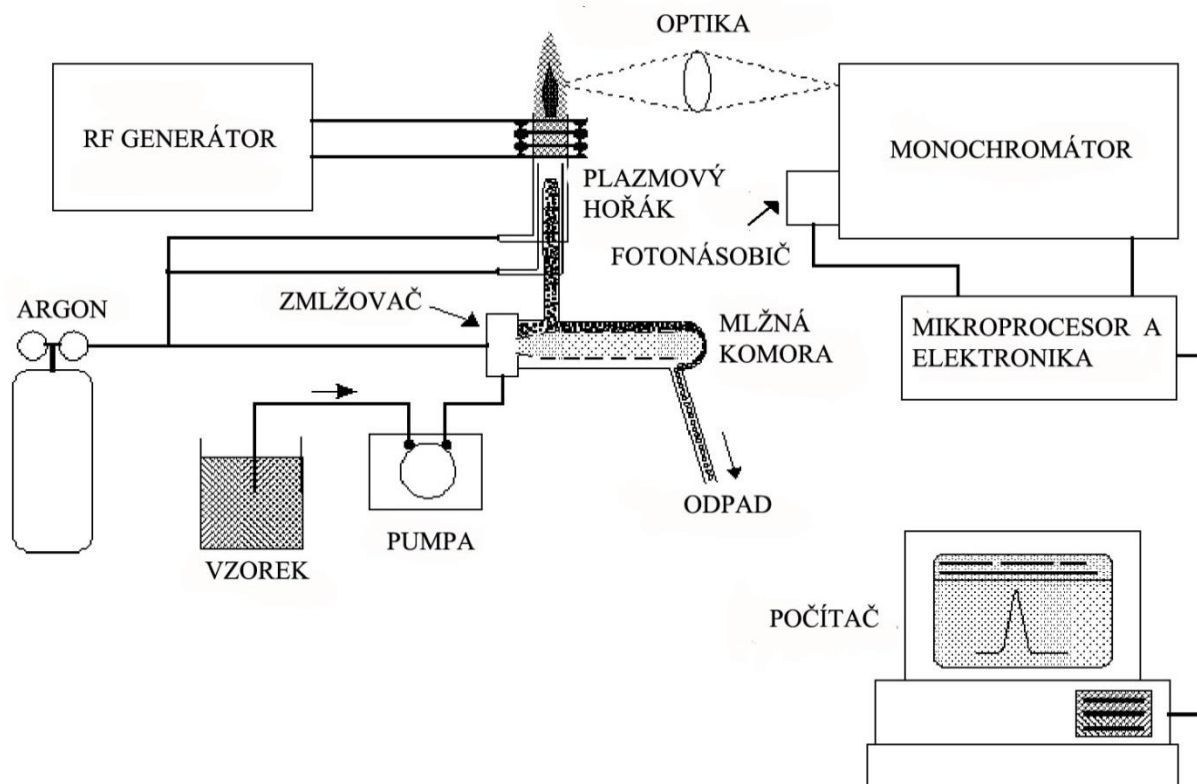
U sekvenčního uspořádání se postupně měří vlnové délky, provádí se tzv. scan. Nevýhodou je, že měření dlouho trvá, proto se využívá při menším počtu vzorků. [19]

Toto uspořádání má otočný monochromátor, který rychle najde přibližnou polohu analytické čáry a poté se poloha mřížky mění pomaleji a zpřesňuje se hledaný pík, který se zároveň integruje. [20]

### 5.1.2 Simultánní uspořádání

Měření jednotlivých délek probíhá současně, ale jen pro ty délky, pro které jsou na tzv. Rowlandově kružnici výstupní štěrby. U tohoto uspořádání měření probíhá rychleji než u sekvenčního uspořádání. Avšak jeho cena je vyšší. [19, 20]

Sekvenčně-simultánní uspořádání kombinuje předchozí dva typy.



**Obrázek 3: Schéma ICP-OES [21] (názvy přeloženy do češtiny)**

Výhodou ICP-OES je možnost stanovení velkého počtu prvků. Detekční limity se u většiny stanovovaných prvků pohybují v rozmezí  $10^{-1}$  -  $10^2$   $\mu\text{g/l}$  (ppb).

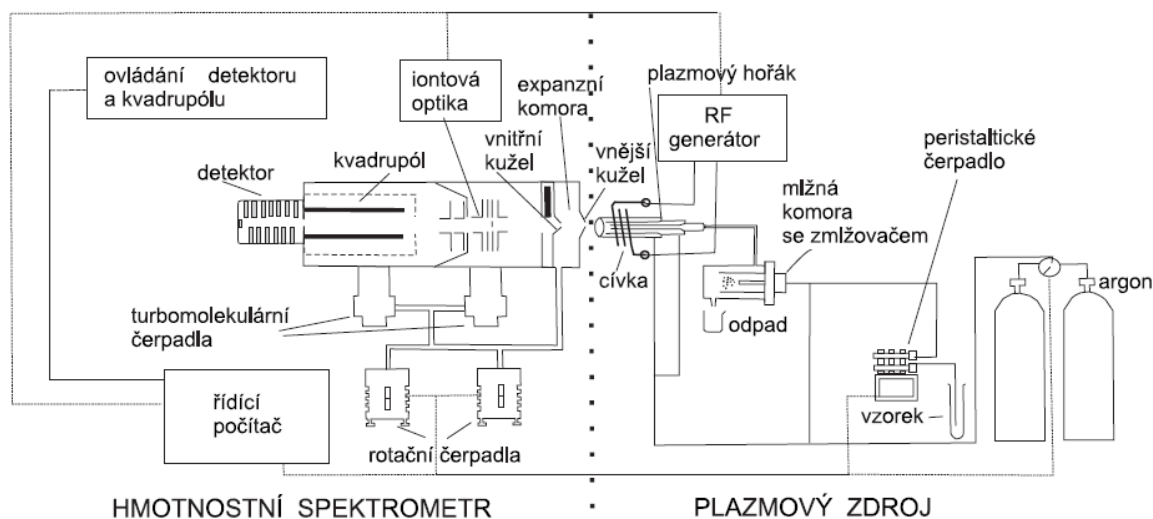
## 5.2 ICP – MS

Způsob vnášení vzorku do plazmy a uspořádání plazmového hořáku je v tomto případě obdobné jako u ICP-OES. Technika hmotnostní spektrometrie však nevyužívá elektromagnetické záření emitované vzorkem v plazmě, ale plazma je přímo nasávána pomocí speciálních kónusů do prostoru s vysokým stupněm vakua (pod  $10^{-5}$  Pa). Zde pomocí iontové optiky dojde k oddělení fotonů a nenabitých částic od iontů. Tyto ionty jsou dále vedeny do kvadrupólu, kde je vybrán iont analyzovaného prvku na základě poměru hmotnosti a náboje. Vybrané ionty jsou detekovány po dopadu na fotonásobič.

Technika ICP-MS umožňuje stanovení i některých prvků, které pomocí ICP-OES nejdou stanovit vůbec nebo jen velmi obtížně, např. síra či fosfor (z důvodů čar v příliš vzdálené UV oblasti).

Dále je možno touto technikou rozlišit i jednotlivé izotopy.

Základní výhodou jsou však podstatně nižší detekční limity stanovení jednotlivých prvků, které mohou dosahovat až  $10^{-1}$  ng/l (ppt).



**Obrázek 4: Schéma ICP-MS [22]**

## 5.3 Interference ICP

Komplikací při používání ICP jsou interference, které zkreslují naměřené hodnoty, ale dají se vhodnými způsoby eliminovat. [20, 21]

Interference se dělí na nespektrální a spektrální.

### 5.3.1 Nespektrální interference

Matrice (sírany, fosforečnany) a některé prvky ovlivňují energetické poměry v plazmě, a tím posunují ionizační rovnováhu. Následkem toho je změna odezvy vzorku ve srovnání se standardem. Tento vliv se dá eliminovat použitím vhodného vnitřního či externího standardu.

### 5.3.2 Spektrální interference

U ICP-OES se mohou překrývat spektrální čáry analytu a prvku obsaženého v matrici (interferentu). Tyto interference se dají eliminovat několika způsoby:

- volbou jiné, neovlivněné analytické čáry (pokud existuje a má dostatečnou citlivost)
- matematickým nástrojem - dekonvolucí spektra
- zavedením korekčních faktorů na základě proměření modelových vzorků o známém obsahu analytu a interferentu.

U ICP-MS mohou interferovat buď polyatomické ionty o stejném poměru hmotnosti a náboje (hmotě<sup>5</sup>), zejména ionty na bázi argonu, kyslíku a chlóru, např.  $\text{CaO}^+$  může interferovat s  $^{56}\text{Fe}^+$  (oba mají hmotnostní jednotku 56), nebo vícenásobně ionizované atomy prvku s dvojnásobnou hmotností, než je atomová hmotnost analytu, např.  $^{140}\text{Ce}^{++}$  se projeví interferencí u  $^{70}\text{Zn}^+$ . Těmto projevům se dá předcházet následovně:

- zavedením korekčních rovnic sestavených na základě proměření vzájemného ovlivnění konkrétních interferentů a analytů.
- použitím kolizní nebo reakční cely, kdy ionty před vstupem do kvadrupólu interagují se zředěným inertním plynem (helium) nebo reakčním plynem (amoniak, kyslík apod.) Při tomto procesu dojde k odstranění iontů interferentu, avšak za cenu snížení citlivosti stanovení. Proto se musí nejprve najít vhodný průtok interagujícího plynu.

---

<sup>5</sup> Termín hmota je v technice hmotnostní spektrometrie často užíván pro označení hodnoty poměru atomové hmotnosti a náboje studovaného iontu.



## 6 pH a oxidačně redukční (redox) potenciál

Pro porovnání podmínek loužení byly mimo jiné použity parametry pH a oxidačně redukční potenciál (ORP).

### 6.1 pH

pH je bezrozměrná veličina, která vyjadřuje míru kyselosti/zásaditosti roztoku. Je to záporný dekadický logaritmus aktivity iontů ( $H^+$ ). V zředěných vodných roztocích se dá aktivita aproximovat koncentrací.

$$pH = -\log a_{H^+}$$

kde  $a$  je aktivita, pro ideální směs je rovna molárnímu zlomku. Reálná směs je pak vyjádřena:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i$$

kde  $\gamma_i$  je aktivitní koeficient.

pH se určuje pomocí měrné (skleněné) a referentní elektrody, mezi nimiž se měří elektrický potenciál. V měrné elektrodě, která je vyrobena ze speciálního tenkostěnného skla, je pufr. Když se elektroda ponoří do roztoku, ionty na povrchu elektrody a v roztoku se ustálí v rovnováze, a tím způsobí změnu elektrického potenciálu.

### 6.2 Redoxní potenciál

Oxidačně redukční děje jsou takové, při kterých přecházejí elektrony od donoru (redukčního činidla) k akceptoru (oxidačnímu činidlu). Redoxní potenciál (oxidačně redukční, ORP, Eh) pak vyjadřuje schopnost systému zoxidovat jednu z výchozích látek. Redox se vyjadřuje v  $mV$  a je to měřené napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a příslušně redukčně-oxidačním přechodem. Tento děj se dá popsat Nernstovou rovnicí:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

kde  $E$  je potenciál elektrody,  $E^0$  standardní elektrodový potenciál,  $R$  univerzální plynová konstanta,  $T$  termodynamická teplota,  $F$  Faradayova konstanta,  $z$  počet vyměněných elektronů,  $a_i$  aktivity jednotlivých složek a  $v_i$  jejich stechiometrické koeficienty.

Redox potenciál se měří jako elektrické napětí inertní elektrody ponořené do roztoku proti srovnávací elektrodě se známým potenciálem. Čím je  $E > 0$  vyšší, tím větší má činidlo oxidační účinky a na druhou stranu čím je  $E < 0$ , tím má činidlo větší redukční účinky. Výhodou tohoto parametru je fakt, že po ustálení rovnováhy v systému můžeme na základě

znalosti hodnoty Eh určit poměr oxidované a redukované formy kterékoli složky systému (bez ohledu na přítomnost dalších složek).

## 7 Statistický aparát

Aby bylo možno naměřená data interpretovat, je důležité zajistit určitou kvalitu měření či opakovatelnost postupu, která se může vyjádřit pomocí chyby měření.

Nejprve je určen aritmetický průměr, který udává pravděpodobnou hodnotu.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

kde  $n$  je počet měření a  $x$  naměřené hodnoty.

Pro hodnocení přesnosti se pak používá střední kvadratická (nebo také směrodatná) chyba aritmetického průměru, která udává interval, v němž se skutečná hodnota s určitou pravděpodobností bude nacházet. Pro střední kvadratickou chybu aritmetického průměru platí:

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$$

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vlastní experimenty byly zaměřeny na výběr vhodného systému sekvenčního loužení (cílem bylo porovnat ve vybraných krocích systém dle Tessiera s jinými systémy publikovanými v odborné literatuře). Další sada experimentů byla zaměřena na stanovení rozptylu výsledků (chyby stanovení). Dále byla porovnána výtěžnost sekvenčního loužení se standardním totálním rozkladem (tlakovou mineralizací v mikrovlnné peci). Tyto úvodní experimenty byly provedeny na vzorku kalu, kterého bylo k dispozici dostatečné množství.

Po „doladění“ metody byly za stejných podmínek analyzovány i další vzorky. Jednak vzorek z dalšího vodárenského vrtu z jiné geologické oblasti.

Vlastní analýza jednotlivých výluhů byla provedena metodou ICP-OES. V rámci této analýzy byly analyzovány předem vybrané prvky s ohledem na posouzení zdroje kolmatace vrtu. Jednak se jednalo o prvky, které mohou tvořit kaly po redoxních reakcích probíhajících v bezprostředním okolí vrtu na základě porušení redoxní rovnováhy podzemních vod a vlivem působení mikroorganismů. (Al, Fe, Mn,...). Další skupinou prvků byly prvky, které se v přírodě nevyskytují ve vyšších koncentracích, ale jejichž zvýšený obsah může znamenat například korozi pažnice. Těmito prvky jsou zejména nejběžnější legující přísady korozivzdorných ocelí jako Cr, Ti, V, Mo...

Technika ICP-MS nebyla v průběhu práce využita s ohledem na dostatečný obsah sledovaných prvků. V průběhu práce byla vyvinuta metoda pro stanovení legujících prvků (Cr, Ti, V...) technikou ICP-MS.

Pro další praktické otestování Tessierova systému byla provedena analýza vzorku zeminy z kolony, v níž došlo k biologické redukci šestimocného chromu na trojmocný. Zde bylo cílem zjistit, zda je možno touto metodou postihnout způsob vazby chromu vyredukovaného z kontaminované vody.

Všechny experimenty byly provedeny v laboratořích TUL dle postupů popsanych v teoretické části.

## 1 Seznam použitých chemikálií

Pro experimenty byly použity chemikálie čistoty p.a. s výjimkou  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  a  $\text{NaClO}$ , kde bylo předem ověřeno, že čistota „čistý“ byla dostatečná.

- peroxid vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% p.a. Lach-ner
- kyselina citrónová bezvodá  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$  99,5% p.a. Penta

- octan amonný  $C_2H_7NH_4$  99,6% p.a. Lach-ner
- citronan sodný dihydrát  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  99,9% p.a. Lach-ner
- dithioničitan sodný  $Na_2S_2O_4$  čistý Penta
- octan sodný bezvodý  $C_2H_3NaO_2$  99,7% p.a. Lach-ner
- hydroxylaminhydrochlorid  $NH_2OH \cdot HCl$  98% p.a. Lach-ner
- šťavelan diamonný monohdrát  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  98% p.a. Lach-ner
- chlornan sodný  $NaClO$  čistý Penta
- chlorid hořečnatý hexahdrát  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  99-102% p.a. Lach-ner
- kyselina octová  $CH_3COOH$  99,8% p.a. Lach-ner
- kyselina šťavelová dihydrát  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  99,2% p.a. Lach-ner
- chlorid amonný  $NH_4Cl$  99% p.a. Lach-ner
- kyselina dusičná  $HNO_3$  67% p.a. Anylytika
- hydroxid sodný  $NaOH$  997% p.a. Lach-ner
- kyselina chloristá  $HClO_4$  70% p.a. Penta
- destilovaná voda

## 2 Použité přístroje

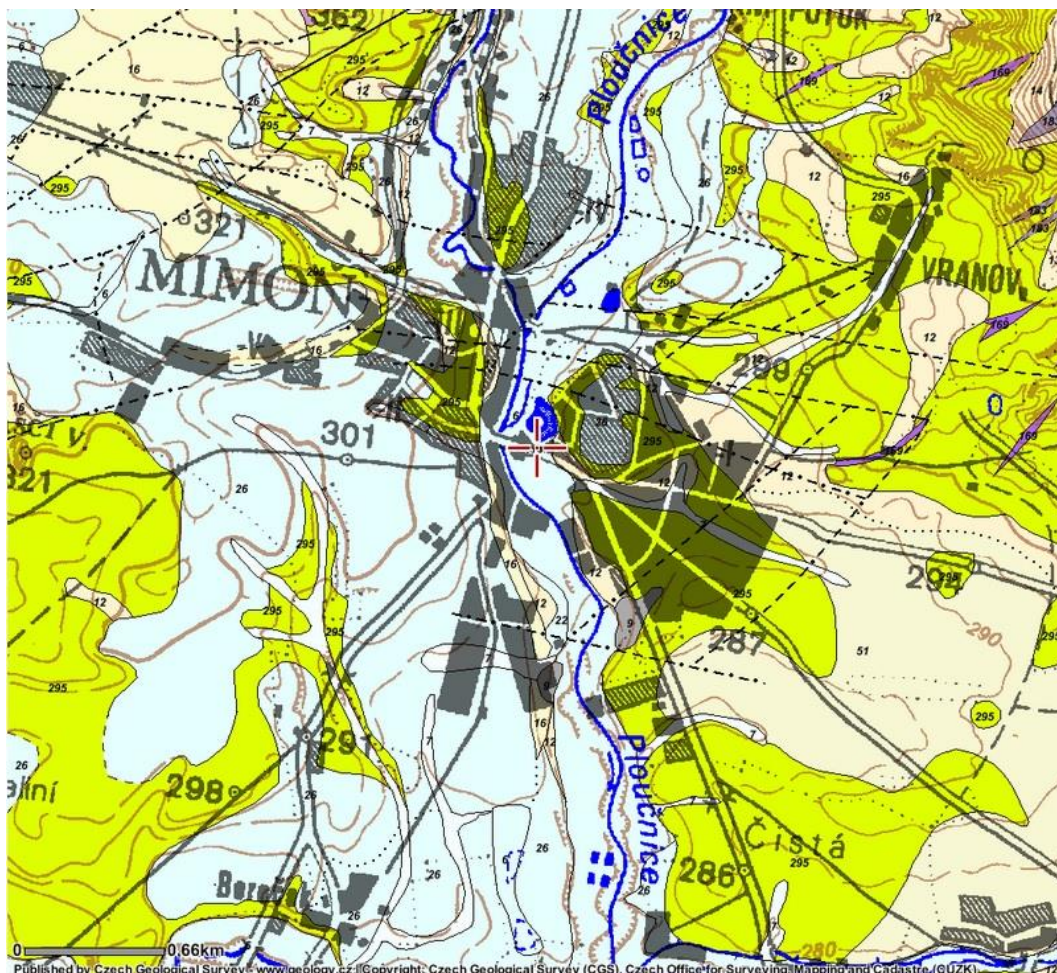
- váhy KERN PLJ 600-3
- třepačka PREMEO WU-4
- vodní lázeň JOVAN J30 BIAN UNIVERSEL
- mikrovlnná pec ANTON PAAR MULTIWAVE PRO
- topná deska STUART HOTPLATE SB300
- pH metr stolní infoLab pH7310P
- pH metr přenosný WTW MULTI 3430
- ICP-OES PERKIN ELMER OPTIMA 210DV
- ICP-MS PERKIN ELMER NexION 300D

## 3 Analyzované vzorky

### 3.1 Vzorek MA

Vzorek MA již byl vysušený a z větší části homogenizovaný. Byl to jemnozrnný červenohnědý kal, ve kterém byly i větší hrudky. Kal pocházel z vrtu v Mimoni, okres Česká Lípa. Tento kal byl k dispozici v dostatečném množství pro testování metody. Kal byl před

analýzou homogenizován v třecí misce a uložen ve vzorkovnici. Kal byl odebrán z vodárenského vrtu při jeho čištění a do laboratoře dopraven k analýze v rámci řešení výzkumného projektu „Regenerace vrtů“.



**Obrázek 5: Geologická mapa Mimoně a okolí**

Legenda k Obrázku 1:

- 16 (světle hnědá, levý horní roh) – spraš a sprašová hlína
- 26 (světle modrá) – písek, štěrk
- 51 (světle oranžová, pravý dolní roh) – písčité eluvia
- 295 (zelenožlutá) – pískovce křemenné, podřízeně štěrčíkovité pískovce [22]

Z Obrázku 1 je vidět, že v okolí Mimoně převládá písek, štěrk a pískovec. Jejich mineralogické složení je především křemičité.

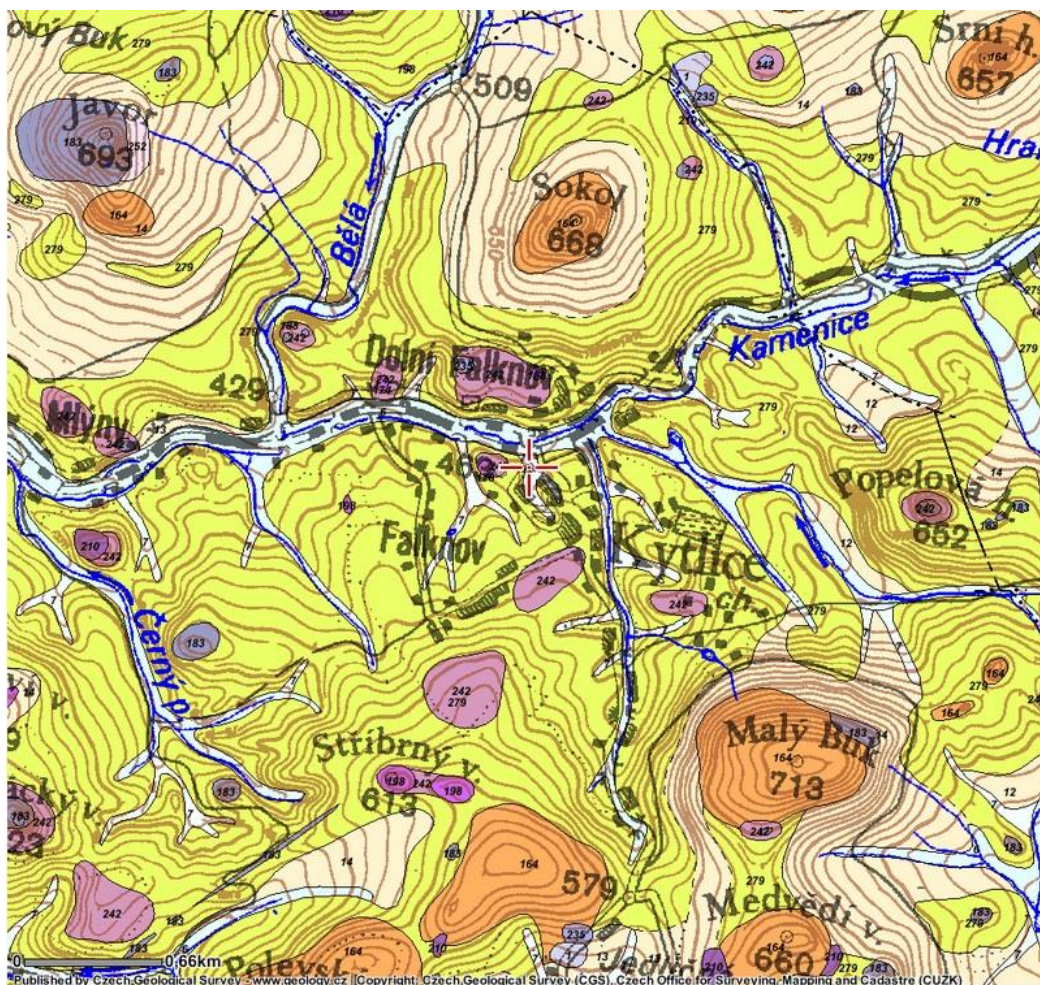


***Obrázek 6: Vzorek MA***

### **3.2 Vzorek K-5**

Vzorek K-5 pocházel z vodárenského vrtu v Kytlici, okres Děčín. Kal byl odebrán při kontrole vrtu z jeho stěn speciálním odběrovým zařízením v rámci řešení výzkumného projektu. Kal byl značně zvodnělý, tmavě hnědý. Vzorku bylo příliš málo na opakované experimenty. Nebyl k dispozici ani dostatečný objem pro odebrání podílu ke standardnímu stanovení sušiny (sušením v sušárně při 105°C do konstantní hmotnosti). Vzorek byl přefiltrován přes filtr ze skleněných vláken, a vysušen na vzduchu při laboratorní teplotě. Sušení v sušárně nebylo provedeno, protože by během tohoto procesu mohlo dojít ke změnám vzorku - přechod jednotlivých forem prvků vlivem vysoké teploty.





**Obrázek 7: Geologická mapa Kytlice a okolí**

Legenda k Obrázku 3:

- 14 (světle oranžová) – hlinito-kamenitý, balvanitý až blokový sediment
- 164 (oranžová) – trachyty a sodalitické trachyty
- 183 (modrá) – bazalt alkalický olivnický
- 242 (fialová) – subvulkanické bazaltoidní brekie
- 279 (zelenožlutá) – křemenné pískovce [22]

Většina uvedených hornin je také křemičitého původu.



**Obrázek 8: Vzorek K-5**

## **4 Extrakce - postup dle Tessiera**

### **4.1 Iontově výměnný podíl**

Výměnná frakce se loužila 1 M octanu sodným  $\text{CH}_3\text{COONa}$  při pH 8,2 za stálého třepání 1 hodinu. Pro navážku 1 g se přidává 8 ml činidla. S ohledem na eliminaci případné nehomogenity vzorku a zejména na snížení chyby způsobené ztrátou při převádění vzorku z centrifugačních kyvet do reakčních loužicích nádob, byl systém upraven pro navážku 5 g vzorku a podíl loužicího média byl alikvotně zvýšen. Navážka 1 g byla použita pouze u druhého vzorku s ohledem na jeho velmi malé množství. Po ukončení prvního loužicího kroku byl vzorek odstředěn, supernatant odebrán k analýze a odstředěný kal byl opatrně dekantován. V tomto kroku nebylo nutno kal promývat destilovanou vodou s ohledem na skutečnost, že se loužicí médium prvního a druhého kroku liší v podstatě pouze hodnotou pH.



**Obrázek 9: Vzorky v nádobkách na laboratorní třepače**



## 4.2 Podíl vázaný na uhličitany

Uhličitany se rozpouštěly v okyseleném 1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  na pH 5 pomocí  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Extrakce probíhala za stálého třepání po dobu 5 hodin. Taktéž v objemu 8 ml pro 1 g navážky.

## 4.3 Podíl vázaný na oxidy Fe, Mn, Al

Pro loužení třetí frakce se použil roztok 0,3 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 0,175 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  s 0,025 M  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$  a za laboratorní teploty se vzorky po dobu 6 hodin třepaly. Objem činidla používaného na navážku 1 g je 20 ml.

## 4.4 Podíl vázaný na organickou matici

Ke vzorkům o navážce 1 g se přidalo 3 ml 0,02 M  $\text{HNO}_3$  a 5 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Takto se vzorky vložily do vodní lázně, kde se po dobu 2 hodin zahřívaly při teplotě 90°C. Po uplynutí této doby se přidaly další 3 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Poté se dále 3 hodiny vzorky zahřívaly. Když vzorky po vyjmutí z lázně vychladly, přidalo se k nim 5 ml 3,2 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , který byl rozpuštěný v 20%  $\text{HNO}_3$ . Vzorek se pak nechal ještě 30 minut třepat. V tomto kroku je potřeba dát pozor na vzorky s vyšším obsahem organických látek. V tom případě může dojít k prudké reakci po přidání peroxidu vodíku a vykypění vzorku ze vzorkovnice.



*Obrázek 10: Vzorky v nádobkách umístěné ve vodní lázni*

## 4.5 Zbytková frakce

Zbytková frakce se extrahovala za zvýšené teploty (na topné desce) ve směsi koncentrované  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HF}$  v teflonových kelímcích. Nakonec byl vzorek naředěn vodou, převeden do odměrných baněk a doplněn demineralizovanou vodou. Původní systém rozkladu

dle Tessiera s kyselinou chloristou nebyl realizován ze dvou důvodů. Jednak laboratoř TUL není vybavena pro odkuřování s kyselinou chloristou (v takovém případě musí mít dobře táhnoucí digestoř odtah skrápěný vodou aby se zabránilo usazování chloristanů a chlorečnanů na stěnách odtahu a nebezpečí následného výbuchu). Dalším důvodem byl fakt, že jedním ze stanovovaných prvků byl chróm. Chróm v oxidačním prostředí kyseliny chloristé nebo lučavky královské (kyseliny dusičná s kyselinou chlorovodíkovou v poměru 1:3) tvoří těkavý chromylchlorid, a tím dochází ke ztrátám analytu.

Naměřená hodnoty jsou v tabulkách 5 a 6.

#### **4.6 Rozklad v mikrovlnce**

Dále byl vzorek o navážce 0,1 g rozložen v mikrovlnce. Pro rozklad vzorku MA byla použita koncentrovaná kyselina dusičná 3 ml s kyselinou fluorovodíkovou 1 ml. Kyselina fluorovodíková se používá pro vzorky s obsahem křemičitanové matrice. Křemík s kyselinou fluorovodíkovou tvoří těkavý tetrafluorid křemičitý (teplota varu  $-86^{\circ}\text{C}$ ), a tím dojde k rozkladu a odstranění silikátů.

Při rozkladu v mikrovlnné peci byly použity teflonové rozkladné nádoby s ohledem na přítomnost kyseliny fluorovodíkové.

Dosažené podmínky při mikrovlnném rozkladu byly: tlak 60 bar, teplota  $150^{\circ}\text{C}$  a výkon 900 W

Naměřené koncentrace jsou v tabulce 4.

### **5 Použití dalších činidel**

Aby se zjistilo, zda prováděný postup podle Tessiera je vyhovující (koncentrace vylouhovaných kovů je „maximální“), byly vybrány další chemikálie pro extrakci.

- 1. výluh: 1 M  $\text{MgCl}_2$ , 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (třepání za laboratorní teploty, 1 hod.)
- 3. výluh: 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,2 M  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$  s 0,2 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (třepání za laboratorní teploty, 24 hod.), 0,04 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  v 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (při zvýšené teplotě  $96^{\circ}\text{C}$ , 6 hod.)
- 4. výluh: 0,7 M  $\text{NaOCl}$  (při zvýšené teplotě  $96^{\circ}\text{C}$ , 1 hod.), 0,5 M  $\text{NaOH}$  (třepání za laboratorní teploty, 16 hod.)

Druhý výluh nebyl modifikován, jelikož většina postupů se provádí s  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , tak jako u klasické Tessierovy metody.

Pro jednodušší porovnání (aby se Tessierova metoda nemusela dělat vždy celá) se provedl výluh každého kroku zvlášť vždy s novou navázkou. Na tyto výluhy byl použit vzorek MA. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 1-3.

## 6 Test opakovatelnosti

Jak již bylo uvedeno výše, za účelem stanovení opakovatelnosti postupu, bylo vždy vylouhováno a analyzováno několik vzorků vedle sebe. Jelikož vzorku MA bylo velké množství, dělal se 4× s navázkou 5 g vedle sebe při Tessierovi a 3× s navázkou 0,1 g při rozkladu v mikrovlnce. Také se použil, jak již bylo zmíněno, na odzkoušení různých činidel vždy 2× vedle sebe s navázkou 1 g.

Naproti tomu vzorku s označením K-5 bylo velmi malé množství, proto byl loužen a analyzován až po odzkoušení a doladění metody - finálním postupem. Výluh se prováděl jen ve dvou paralelních podílech (2× vedle sebe) a jen s navázkou 1 g.

Ke každému pokusu se udělal slepý pokus (blank), aby se zjistilo, zda použité chemikálie či nádoby nebylo znečištěné. Výsledky blanků pro jednotlivé prvky v jednotlivých podílech byly vždy odečteny od neměřených hodnot.

## 7 Měření a naměřené hodnoty

Měření následně probíhalo na IPC-OES. Třetí, čtvrtá, pátá frakce a vzorek z mikrovlnného rozkladu se před měřením naředit (26×). Je to kvůli vysokým koncentracím kovů v těchto krocích. Navíc v případě třetího kroku všech vyzkoušených systémů (rozklad oxidů manganu a železa) výluhy obsahují vysokou koncentraci solí, které zhasínají plazmu u ICP.

Po prvním měření se některé vzorky musely ještě jednou naředit kvůli vysokým koncentracím některých kovů, obzvláště Fe, Mn a Zn.

Po změření hodnot koncentrací byly odečteny koncentrace blanků, vynásobeny koeficientem ředění a následně se výsledné koncentrace přepočítaly na navázkou jednotlivých vzorků.

## 7.1 Různá činidla

Nejprve se zjišťovalo, zda činidla, které se na TUL používají pro extrakci kovů při Tessierově metodě, jsou dostatečně účinná. Proto bylo odzkoušeno několik dalších činidel, která se taktéž používají, ale v jiných metodách.

Jak již bylo zmíněno, byly udělány vždy 2 vzorky vedle sebe. Průměr a odchylka jsou tudíž vypočteny ze dvou hodnot.

*Tabulka 1: Koncentrace kovů pro různá činidla v 1. frakci*

1. frakce, koncentrace [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]						
	CH <sub>3</sub> COOH		MgCl <sub>2</sub>		NH <sub>4</sub> Cl	
	průměr	odchylka	průměr	odchylka	průměr	odchylka
Cu	0,30	0,02	< 0,005		< 0,005	
Cr	0,21	0,01	0,05	0,01	< 0,001	
Ni	< 0,001		0,20	0,01	< 0,001	
Zn	1,69	0,15	331	55	1,40	0,01
Pb	< 0,01		< 0,01		< 0,01	
Al	0,44	0,09	0,34	0,03	< 0,001	
Mn	0,89	0,44	< 0,001		0,40	0,00
Fe	17,8	8,4	2,07	0,06	0,10	0,02
Ti	< 0,005		< 0,005		4,36	0,05
Ba	2,31	0,01	1,87	0,02	< 0,0001	
Cd	< 0,005		0,21	0,01	65,6	0,85
Be	< 0,0001		< 0,0001		< 0,0001	
Co	0,02	0,01	< 0,002		< 0,002	
V	0,04	0,00	< 0,001		< 0,001	

Z naměřených hodnot je vidět velmi dobrá shoda všech tří porovnávaných činidel. Výjimkou je chlorid hořečnatý v případě stanovení Zn, chlorid amonný v případě stanovení Cu, Ti a Cd a octan sodný v případě stanovení Fe. S ohledem na celkový obsah Fe je však tato odchylka zanedbatelná.

*Tabulka 2: Koncentrace kovů pro různá činidla ve 3. frakci*

3. frakce, koncentrace [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]								
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		CH <sub>3</sub> COOH		NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		NH <sub>2</sub> OH·HCl	
	průměr	odchylka	průměr	odchylka	průměr	odchylka	průměr	odchylka
Cu	43,5	0,4	< 0,005		16,4	0,3	11,5	2,6
Cr	28,7	0,5	< 0,001		< 0,001		16,2	2,3

Ni	270	2,5	55	0,7	26,5	1,2	175	16,1
Zn	16 850	76	3425	38	534	5,3	6559	13,1
Pb	639	15,7	< 0,01		8	0,2	148	17,0
Al	1 435	30,4	588	22,4	1 188	24,7	1370	103
Mn	73 155	825	790	15,9	4 151	19,0	31 026	725
Fe	248 618	26278	1437	2,6	23 560	734	4 1332	394
Ti	66,1	1,2	< 0,005		< 0,005		< 0,005	
Ba	369,8	6,2	240	0,9	9,0	0,2	401	56,3
Cd	0,2	0,0	< 0,005		< 0,005		< 0,005	
Be	0,4	0,0	0,2	0,0	< 0,0001		0,3	0,0
Co	136	1,5	< 0,002		7,3	0,3	14,7	1,4
V	53	0,0	< 0,001		< 0,001		7,7	0,4

Tyto činidla se u některých prvků velmi shodují, u jiných se zas naopak velmi rozcházejí. Při porovnání Al a Ba jsou naměřené koncentrace až na  $\text{CH}_3\text{COOH}$  velmi podobné. U Fe a Mn, které by měli být v tomto kroku majoritní, jasně převládá  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

Z naměřených dat je vidět dobrá shoda  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  a  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ . Tento fakt zjevně souvisí s jejich redukčními schopnostmi. Tato schopnost se projevuje zejména vysokými koncentracemi Fe a Mn.

Celkově  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  projevil nejvyšší výtěžnost a tedy byl zvolen jako vhodný pro další práci.

Tabulka 3: Koncentrace kovů pro různá činidla ve 4. frakci

4. frakce, koncentrace [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]						
	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$		NaOH		NaClO	
	průměr	odchylka	průměr	odchylka	průměr	odchylka
Cu	26,7	0,29	15,4	0,24	0,11	0,03
Cr	9,23	0,32	11,5	0,12	1,10	0,03
Ni	129	3,61	4,09	0,04	< 0,001	
Zn	12 202	395	11,3	5,34	< 0,001	
Pb	38,3	0,57	< 0,01		< 0,01	
Al	1 033	26,51	1 278	44,2	< 0,001	
Mn	17 702	261	0,41	0,03	0,40	0,09
Fe	8 161,	650	26,26	0,02	6,00	0,68
Ti	0,80	0,02	< 0,005		< 0,005	
Ba	729	26,1	< 0,0001		0,82	0,08
Cd	< 0,005		< 0,005		< 0,005	
Be	0,37	0,01	< 0,0001		< 0,0001	
Co	2,62	0,20	0,36	0,01	0,11	0,01
V	0,67	0,02	6,88	0,17	< 0,001	

V tomto kroku se osvědčila výhoda silně kyselého oxidačního prostředí na vylouhování prvků z organické matrice vzorku. Tohoto prostředí bylo dosaženo v případě směsi  $\text{HNO}_3$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

V tomto kroku je nutné dodržet koncentraci  $\text{HNO}_3$  dle daného postupu a dále ji nezvyšovat, aby nedocházelo i k rozpouštění zbytkového podílu (5. frakce).

Pro výběr činidel k dalším experimentům byla vybrána činidla z klasické Tessierovy metody ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Jejich výběr je dán hlavně výtěžností prvků v jednotlivých krocích, ale také např. časovou náročností (třeptání 24 hodin v případě směsi  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$  s  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

## 7.2 Sekvenční extrakce a mikrovlnný rozklad

Teoreticky by se měl výsledek mikrovlnného rozkladu rovnat součtu pěti kroků Tessiera. Proto pro porovnání byly provedeny oba dva postupy a to se vzorkem MA. Získané hodnoty se pak mohou porovnávat a je zde kontrola nad tím, zda získané výsledky jsou správné.

Výsledky si vykazují velmi dobrou shodu. Největší odchylka je u Cr, Ti a V, což ale může být dáno nehomogenitou vzorku, s ohledem na malé navážky při mikrovlnném rozkladu. Vyšší hodnota u mikrovlnného rozkladu v případě Cr, naopak nižší hodnoty u stanovení Cu a Pb může být způsobena kontaminací vzorků při jednotlivých operacích. Zn, Fe Mn, Co, Ni a Ba jsou téměř shodné.

*Tabulka 4: Porovnání koncentrací součtu pěti sekvenčních kroků a mikrovlnného rozkladu*

koncentrace [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Suma frakcí		Rozklad		podíl sumy frakcí a mikrovlnného rozkladu
	průměr	odchylka	průměr	odchylka	
Cu	62	15,5	20,9	4,9	0,3
Cr	159	17,0	452	43,6	2,8
Ni	432	16,8	362	31,3	0,8
Zn	10 778	9,7	10 753	231	1,0
Pb	1 071	30,2	787	43,6	0,7
Al	2 214	7,9	2 074	170	0,9
Mn	70 830	20,7	86 505	2 637	1,2
Fe	285 455	5,7	275 322	25 919	1,0
Ti	87,0	8,7	202,9	27,1	2,3
Ba	1 624	21,5	2 139	72	1,3

Cd	0,1	3,1			
Be	0,3	6,8			
Co	142	11,6	184	4,4	1,3
V	30,1	25,4	66	1,6	2,2

### 7.3 Chyby měření

V průběhu experimentů je mnoho možností, kterými se může do výsledku zavést chyba. Např. při převádění vzorku ve fázi centrifugace, kde vždy dochází k malé ztrátě analytu i sedimentu, který se převádí. Když potom chybí část sedimentu, máme již menší navážku, než byla v prvním kroku. Dále je to ředěním, čistotou použitého nádobí či nehomogenitou vzorku.

Pro zjištění velikosti chyb byl vzorek MA zpracován 4× vedle sebe. Nejprve byl vypočítán aritmetický průměr a střední kvadratická chyba aritmetického průměru. Také byla spočítána procentuální chyba.

Výsledky pro vzorek MA jsou velmi dobré. Největší chyba je 25 % a to jen u dvou kovů (Pb a V ve 2. kroku), koncentrace jsou však velmi malé, na hranici meze stanovitelnosti. U všech ostatních kovů jsou chyby pod 20 %.

Tabulka 5: Koncentrace kovů v jednotlivých krocích, vzorek MA

koncentrace [mg·kg <sup>-1</sup> ]															
	1. frakce			2. frakce			3. frakce			4. frakce			5. frakce		
	průměr	odchylka	%	průměr	odchylka	%	průměr	odchylka	%	průměr	odchylka	%	průměr	odchylka	%
Cu	0,14	0,00	2,34	0,79	0,03	4,02	42,0	1,04	2,48	1,84	0,24	13,0	17,3	1,14	6,57
Cr	0,22	0,01	3,23	0,61	0,01	1,46	12,8	0,26	2,05	7,70	0,53	6,90	137	20,5	14,9
Ni	0,03	0,00	12,7	3,14	0,09	2,74	231	3,71	1,60	10,8	0,80	7,42	186	13,6	7,32
Zn	1,73	0,04	2,27	485	14,2	2,94	6 233	82	1,33	925	73	7,93	3 132	126	4,04
Pb	< 0,01			0,07	0,02	25,1	101	15,7	15,5	88,0	2,56	2,90	881	45,6	5,17
Al	< 0,001			28,3	1,19	4,21	1065	8,90	0,84	308	14,3	4,66	812	38,7	4,77
Mn	0,14	0,02	15,1	16,2	0,76	4,66	65 919	592	0,90	3 992	496	12,4	901	41,3	4,59
Fe	4,51	0,06	1,29	22,5	0,22	0,98	26 069	306	1,18	10 533	381	3,62	248 824	9 881	3,97
Ti	< 0,005			< 0,005			18,0	0,30	1,64	< 0,005			68	5,88	8,53
Ba	1,95	0,04	1,88	34,9	0,39	1,10	526	46,8	8,90	43,8	7,14	16,30	1 017	107	10,6
Cd	< 0,005			0,09	0,00	3,14	< 0,005			< 0,005			< 0,005		
Be	< 0,0001			0,01	0,00	1,27	0,17	0,01	4,07	0,13	0,01	5,35	< 0,0001		
Co	0,03	0,00	5,42	0,03	0,00	4,72	131	1,55	1,18	3,40	0,26	7,72	7,78	0,36	4,62
V	< 0,001			0,01	0,00	23,4	10,28	0,08	0,83	2,55	0,11	4,30	17,2	1,49	8,63



## 7.1 Porovnání vzorků z různého horninového prostředí

**Tabulka 6: Koncentrace jednotlivých frakcí, vzorek K-5**

koncentrace [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]															
	1. frakce			2. frakce			3. frakce			4. frakce			5. frakce		
	průměr	odchylka	%	průměr	odchylka	%	průměr	odchylka	%	průměr	odchylka	%	průměr	odchylka	%
Cu	< 0,005			3,00	0,33	10,9	42,4	15,8	37,3	< 0,005			< 0,005		
Cr	< 0,001			2,38	0,17	7,27	24,5	0,95	3,86	3,84	0,43	11,2	1 020	53,	5,28
Ni	0,67	0,03	4,79	2,91	0,09	3,19	12,0	1,19	9,85	12,5	1,76	14,0	579	32,1	5,54
Zn	< 0,001			56	1,82	3,22	78,0	21,3	27,3	< 0,001			1 087	36,7	3,38
Pb	< 0,01			1,87	0,49	26,0	87,1	1,70	1,95	< 0,01			100	54	54
Al	17,8	0,95	5,33	107	1,27	1,18	3 156	119	3,77	192	99	51	12 909	2679	20,7
Mn	0,34	0,02	5,24	3,50	0,08	2,43	34,2	17,7	51	< 0,001			17,5		
Fe	9,60	0,37	3,84	85	4,17	4,88	19 267	514	2,67	273	117	42,7	94 391	15389	16,3
Ti	< 0,005			< 0,005			< 0,005			< 0,005			< 0,005		
Ba	4,20	0,05	1,29	14,5	0,22	1,52	62,9	0,21	0,34	< 0,0001			4 422	543	12,2
Cd	< 0,005			0,20	0,00	1,52	0,00			< 0,005			802	182	22,7
Be	< 0,0001			4,44	0,05	1,20	29,8	0,52	1,73	1,23	0,07	5,88	< 0,0001		
Co	< 0,002			0,17	0,01	8,22	< 0,002			< 0,002			201	13,3	6,59
V	0,09	0,01	9,27	< 0,001			< 0,001			< 0,001			< 0,001		

**Tabulka 7: Koncentrace kovů při mikrovlnném rozkladu, vzorek K-5**

Rozklad		
koncentrace [mg·kg <sup>-1</sup> ]		
	průměr	odchylka
Cu	< 0,005	
Cr	1 051	53
Ni	607	32,1
Zn	1 222	42,5
Pb	189	54
Al	16 383	2 682
Mn	< 0,001	
Fe	114 028	15 398
Ti	4 504	543
Ba	802	182
Cd	< 0,005	
Be	202	13,3
Co	< 0,002	
V	< 0,001	

Při porovnání tabulek 5 a 6 je vidět, že vzorek MA má ve všech frakcích vyšší koncentrace. V 1. a 4. frakci jsou u vzorku MA kovy, které se u vzorku K-5 neobjevují (Zn, Pb, Ba).

Z tabulek je patrné, že nejvíce kovů se vylouhovalo ve 3. frakci, tzn. kovy vázané na oxidy Fe a Mn.

Z důvodu malé navážky a úniku se odstoupilo od provedení 5. frakce. Jelikož výsledky rozkladu a sumy frakcí pro vzorek MA se shodovaly, 5. frakce pro vzorek K-5 byla dopočítána jako rozdíl mikrovlnného rozkladu a čtyř frakcí Tessiera.

## **7.2 Vzorek kontaminovaný Cr<sup>+6</sup>**

Dalším využitím Tessierovy metody je sledování forem určitého prvku při jeho depozici. Tento úkol byl řešen rámci jiného projektu.

Kolona byla naplněna zeminou kontaminovanou chromem a kolonou protékala voda z téže lokality. Voda měla koncentraci Cr<sup>+6</sup> 2 mg/l. V první koloně nebyla voda nijak upravená a do druhé a třetí byl přidán substrát, který podporoval růst mikroorganismů. Třetí kolona byla v provozu déle než druhá. Značení A je pro vtok vody do kolony a E značí výtok.

Po ukončení testu byla kolona rozřezána na pět dílů, ze kterých byl pomocí Tessierovy metody extrahován Cr.

**Tabulka 8: Koncentrace Cr v kolonách**

koncentrace [mg·kg <sup>-1</sup> ]						
kolona/díl	1. frakce	2. frakce	3. frakce	4. frakce	5. frakce	Celkem
K1A	0,299	15,8	151	100	52,2	319
K1B	0,166	16,7	155	86,0	53,2	311
K1C	0,087	14,8	151	104	49,7	319
K1D	0,105	17,6	159	88,9	52,7	318
K1E	0,115	32,7	221	111	70,2	435
K2A	0,100	41,0	170	73,6	46,5	331
K32	0,105	30,8	150	83,6	53,1	317
K2C	0,112	58,8	251	106	73,2	489
K2D	0,114	43,0	248	111	74,7	476
K2E	0,197	27,2	244	95,7	45,8	412
K3A	0,040	32,5	296	232	75,1	635
K3B	0,040	22,7	172	153	54,1	401
K3C	0,040	26,3	208	163	53,0	450
K3D	0,055	24,5	219	210	62,6	516
K3E	0,882	19,2	227	167	43,4	457

Z tabulky 8 je vidět, že po přidavku substrátu se vlivem činnosti mikroorganismů došlo k redukci a následné depozici chrómu z vody. Nejvyšší podíl vysráženého Cr byl u třetí kolony se substrátem a delší dobou provozu. Zde je vidět, výrazný nárůst obsahu chrómu i na konci kolony.

Cr se primárně vysrážel do 3. a 4. frakce Tessierova výluhu. Tento fakt ukazuje, že nedochází ke srážení chrómu jako uhličitanu, ale vyredukovaný chróm je vázán na oxidy Fe a Mn. Také je vázán na organickou matici pocházející z biologické aktivity mikroorganismů.

## 8 Diskuze výsledků

Při výběru činidel pro sekvenční extrakci v prvním kroku dle literatury se CH<sub>3</sub>COONa, MgCl<sub>2</sub> a NH<sub>4</sub>Cl téměř shodují. Až na obsah Zn a Fe jsou rozdíly minimální. Jelikož se CH<sub>3</sub>COONa používá i ve 2. kroku, bylo toto činidlo vybráno i pro další výluhy.

Ve 3. frakci byl pro velkou výtěžnost vybrán Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> z důvodu silně redukčních schopností. Jako dobré činidlo se ukázal i NH<sub>2</sub>OH·HCl, který vylouhoval stejné množství Al a Ba, ale např. u Zn a Mn vylouhoval pouze 40 % a u Fe dokonce jen 16 %.

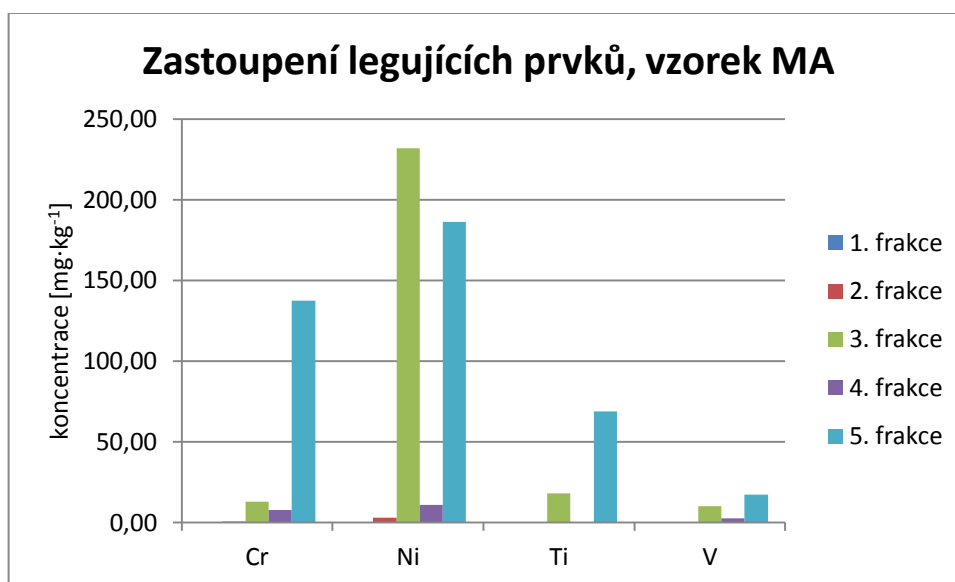
Ve 4. kroku se opět nejlépe osvědčilo činidlo z Tessierovy metody, směs  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ , která má silné oxidační účinky.

Z porovnávaných systémů sekvenčního loužení uváděných v literatuře se nejvíce osvědčil původní systém dle Tessiera. Proto byl tento systém použit ve všech následných experimentech.

Mikrovlnný rozklad a součet pěti kroků Tessiera je velmi dobré porovnání správnosti výsledků. Kdyby naměřené koncentrace byly rozdílné, znamenalo by to, že se při sekvenční extrakci nevylouhují všechny kovy, a bylo by potřeba použít jiná činidla na výluhy jednotlivých frakcí.

Koncentrace některých prvků nemusí popisovat skutečné množství kovů v půdě v okolí vrtu ale pouze obsah ve vrtu a blízkosti obsypu. Pažnice uvnitř vrtu jsou konstruovány z korozivzdorné oceli, která hlavně obsahuje Cr, Mn, Ni, ale také Ti či Nb (Nb se ovšem nestanovoval). Tyto kovy se pak mohou uvolňovat a zvyšovat tak koncentraci daného prvku ve vrtu. Vysoký obsah legur (t. j. příměsí) v sedimentu (řádově nad Clarkovy obsahy) tedy indikuje korozi ocelové pažnice vrtu.

U vzorku MA měla řada prvků koncentraci vyšší než je průměrná hodnota v zemské kůře. Byly to Cr, Ni, Mn což může značit korozi pažnice a únik kovů do vrtu.



**Graf 1: Zastoupení legujících prvků ve vzorku MA**

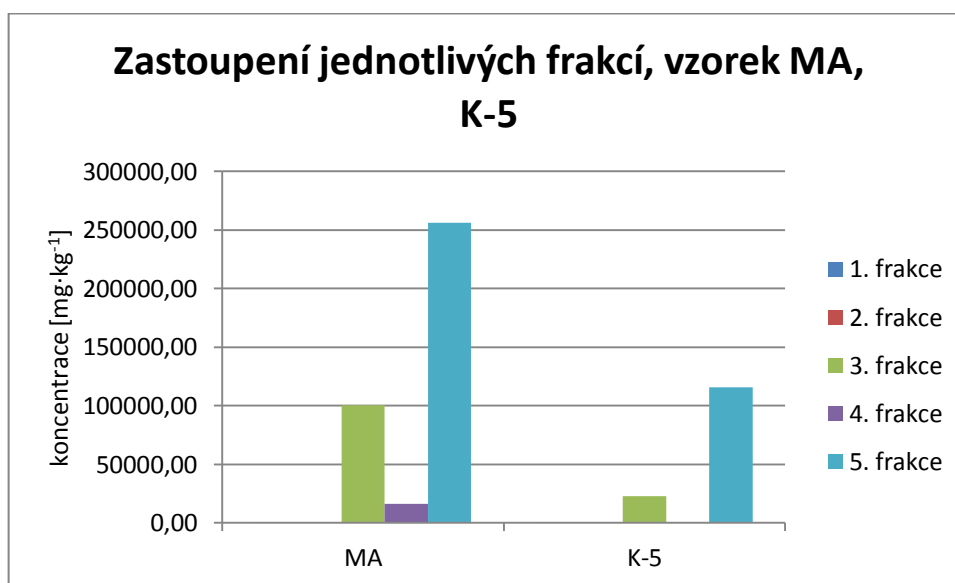
U vzorku K-5 bylo při rozkladu naměřeno velké množství Cr a Ni, což může značit začínající korozi. Obsahy kovů byly o řád až dva vyšší než jsou Clarkovy obsahy. [23]

Dále se tyto prvky mohou akumulovat uvnitř vrtu. Kovy jsou běžně rozpuštěny v podzemní vodě, a když se dostanou do vrtu, kde se mohou dostat do kontaktu se vzduchem (či je zde jiná změna chemických podmínek), mohou se vysrážet a zvýšit tak koncentraci v sedimentu uvnitř vrtu.

Při zjišťování vlivu převádění vzorků, úniku analytů či ředění, tedy zavádění chyb do experimentů se také dosáhlo dobrých výsledků. Největší chyby (nad 15-20 %) se dosáhlo u koncentrací, které byly velmi nízké. Nejčastější chyba je okolo 2-5 %. Což ukazuje na správnost prováděného postupu. I u vzorku K-5, kde se dělaly pouze dva vzorky vedle sebe, jsou u většiny kovů malé chyby. Pouze u třech hodnot je chyba větší než 50 % a u dalších šesti nad 20 %.

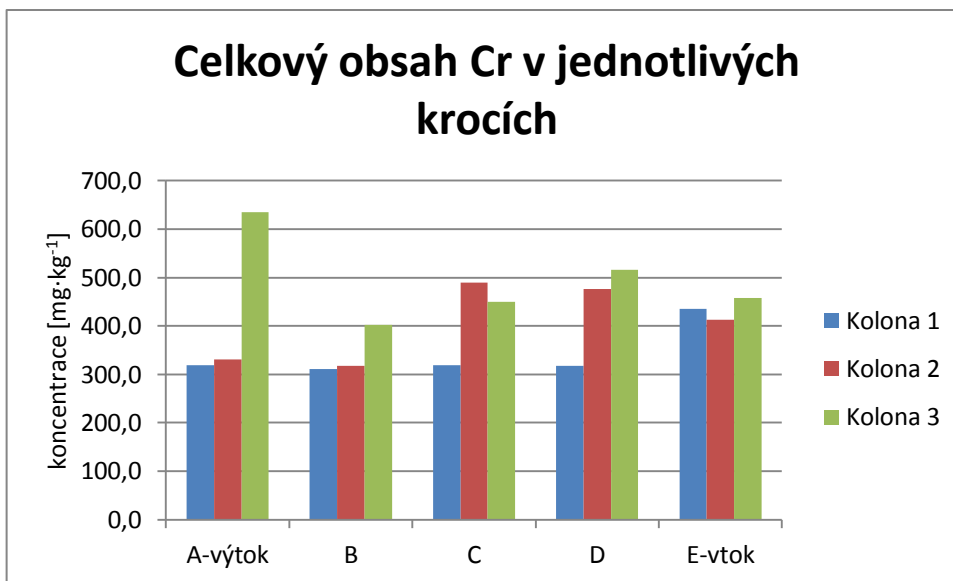
Největší podíl vylouhovaných kovů obsahuje 3. a 5. frakce v případě vzorku MA a to 27 % a 68 % celkové množství vylouhovaných kovů. Ve 3. frakci se vylouhoval největší podíl Mn, Al, Zn, v 5. frakci pak Fe a Ba.

U vzorku K-5 se také největší podíl kovů vylouhoval ve 3. a 5. frakci a to 16 % a 83 %.



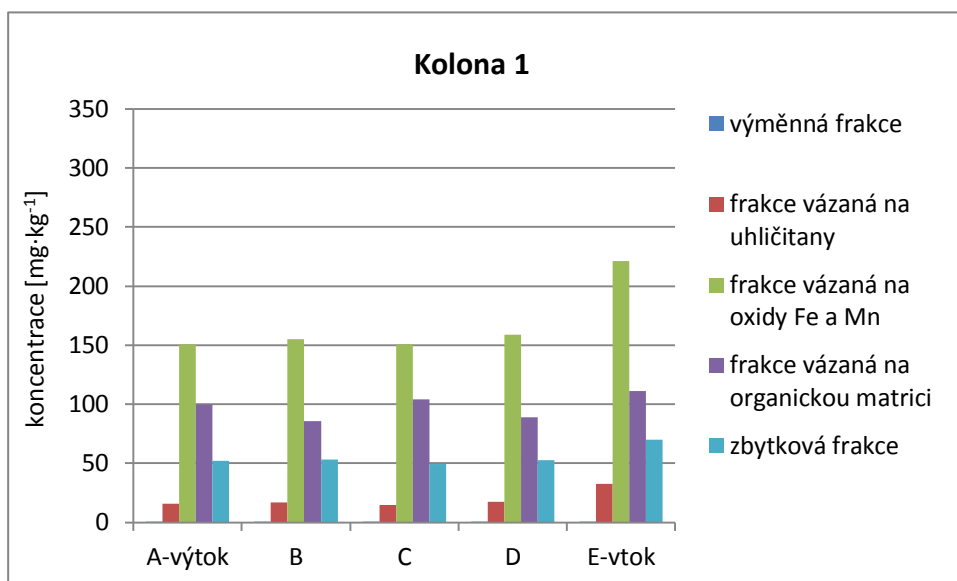
**Graf 2: Zastoupení jednotlivých frakcí ve vzorcích MA a K-5**

U kolonových testů s kontaminovanou zemínou a vodou je z grafu 3 vidět, že u nemodifikované kolony byla koncentrace Cr na vstupu vysoká a pak klesla na konstantní hodnotu  $\approx 315$  mg/kg. U kolony 2 a 3 je jasný vzrůst vysráženého Cr oproti koloně 1.



**Graf 3: Celkový obsah Cr v jednotlivých dílech kolon**

V grafu 4, kde jsou znázorněny jednotlivé frakce a v nich koncentrace Cr, je zřejmé, že Cr se váže do frakce vázané na oxidy Fe a Mn a do organické matrice.



**Graf 4: Koncentrace Cr v jednotlivých krocích, kolona 1**

# ZÁVĚR

V teoretické části byly shrnuty poznatky o zanášení vrtů a popsány metody diagnostiky vrtu, ve kterých se využívá karotáž a televizní kamera. Pro efektivní regeneraci vrtu je důležité nejprve vypracovat analýzu, jež např. určí, které činidlo je pro obnovu vrtu vhodné.

Jednou z metod používaných pro analýzu koncentrace kovů ve vrtu je Tessierova metoda. Je to sekvenční extrakce, která v pěti krocích odděluje kovy vázané na různé frakce. Pro zjištění totálního složení kovů se využívá mikrovlnný rozklad, který pomocí silných kyselin, zvýšené teploty a tlaku dokáže plně rozložit i silikátovou matici.

Kvalitativní a kvantitativní analýzu se pak provádí pomocí techniky ICP-OES případně ICP-MS. V teoretické části byly shrnuty principy obou přístrojů a také jejich výhody a nevýhody.

V experimentální části byly porovnány jednotlivé systémy publikované v literatuře a následně byla vybrána činidla pro extrakci jednotlivých výluhů, se kterými se provedly další testy.

Jako porovnání správnosti dosažených koncentrací byl proveden mikrovlnný rozklad, který se rovnal se součtem koncentrací kroků pěti kroků Tessiera. Výsledky pro vzorek MA, až na pár prvku (Ti, Cr, Cu), si vzájemně odpovídají a dokazují tak správnost měření.

Pro zajištění opakovatelnosti postupu se realizoval test, ve kterém bylo zpracováno několik vzorků vedle sebe. Až na několik prvků je střední kvadratická chyba aritmetického průměr okolo 5 %. Tato chyba vyjadřuje i dobrou homogenitu vzorku ve vztahu k použité navážce.

Dále byly porovnány vzorky ze dvou různých vrtů. Ve vzorku MA byla mnohonásobně vyšší koncentrace všech kovů než ve vzorku K-5. Pažnice, které se v těchto vrtech používají, jsou z korozi-vzdorné oceli, která hlavně obsahuje Cr, Ni, Mn a dále příměsi Ti, V či Nb. V obou vzorcích jsou některé z těchto prvků řádově nad Clarkovými obsahy a mohou indikovat korozi pažnice.

Jako poslední byly vyhodnoceny výsledky z kolonových testů. Z kontaminované vody byl pomocí substrátu vyredukován Cr, který se hlavně navazoval na oxidy Fe a Mn a na organickou frakci.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] JEDLIČKA, Břetislav, Věra MORAVCOVÁ a Ladislav ŽÁČEK. *Účinek kolmatace ve vsakovacích nádržích*. Praha: Výzkumný ústav vodohospodářský, 1984. Účelová publikace VÚV, 11.
- [2] PARMA, Petr a KOLEKTIV. *Regenerace vrtů - vývoj nástrojů pro hodnocení stavu a následného využití jímacích objektů*. B.m.: TUL. 2014
- [3] PAČES, Tomáš. *Úvod do hydrochemie* [online]. B.m.: TUL. 2011 [vid. 15. únor 2014]. Dostupné z: <http://artec.tul.cz/index.php?content=upload/uvoddohydrochemie-Paces.pdf&lang=cs>
- [4] MARSHALCO, Marian. et al. Geologie - výukové multimediální texty. *Geologie - výukové multimediální texty* [online]. [vid. 25. duben 2014]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/geologie/>
- [5] *Karotáž ve vrtech: Aquatest* [online]. [vid. 8. duben 2014]. Dostupné z: <http://www.aquatest.cz/cz/portfolio-sluzeb/karotaz/karotaz-ve-vrtech/>
- [6] VAN BEEK, C. G. E. M. *Cause and Prevention of Clogging of Wells Abstracting Groundwater from Unconsolidated Aquifers*. B.m.: IWA Publishing, 2011. ISBN 9781780400242.
- [7] ŠTULÍK, Karel a KOLEKTIV. *Analytické separační metody*. Praha: Univerzita Karlova, 2005. ISBN 80-246-0852-9.
- [8] TESSIER, A., P. G. C. CAMPBELL a M. BISSON. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* [online]. 1979, roč. 51, č. 7, s. 844–851 [vid. 11. únor 2014]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac50043a017
- [9] ASHRAF, M. A., M. J. MAAH a I. YUSOFF. Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in the Soil of Former Tin Mining Catchment. *The Scientific World Journal* [online]. 2012, roč. 2012 [vid. 15. únor 2014]. Dostupné z: doi:10.1100/2012/125608
- [10] GLEYZES, Christine, Sylvaine TELLIER a Michel ASTRUC. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2002, roč. 21, č. 6–7, s. 451–467 [vid. 6. březen 2014]. ISSN 0165-9936. Dostupné z: doi:10.1016/S0165-9936(02)00603-9
- [11] ZIMMERMAN, Amanda Jo a David C. WEINDORF. Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *International Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2010, roč. 2010 [vid. 14. únor 2014]. ISSN 1687-8760. Dostupné z: doi:10.1155/2010/387803
- [12] MEHRA, O. P. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* [online]. 1958,



- roč. 7, č. 1, s. 317–327 [vid. 12. duben 2014]. ISSN 0009-8604. Dostupné z: doi:10.1346/CCMN.1958.0070122
- [13] CARTER, M. R. a E. G. GREGORICH. *Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition*. B.m.: CRC Press, 2007. ISBN 9781420005271.
- [14] McKEAGUE, J. A. a J. H. DAY. Dithionite- and oxalate- extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science* [online]. 1966, roč. 46, č. 1, s. 13–22 [vid. 12. duben 2014]. ISSN 0008-4271, 1918-1841. Dostupné z: doi:10.4141/cjss66-003
- [15] BETHKE, C. *The Geochemist's Workbench software package*. Illinois, Urbana-Champaign: University of Illinois, Urbana-Champaign, 2000.
- [16] MADER, Pavel a Eva ČURDOVÁ. Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. *Chemické listy*. 1997, roč. 91, s. 227 – 236. ISSN 1213-7103.
- [17] NEMATİ, Keivan. et al.. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, roč. 192, č. 1, s. 402–410 [vid. 13. duben 2014]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.039
- [18] MAIZ, I., M. V. ESNAOLA a E. MILLÁN. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Science of The Total Environment* [online]. 1997, roč. 206, č. 2–3, s. 107–115 [vid. 19. duben 2014]. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(97)80002-2
- [19] PRAUS, Petr a Dainela PLACHÁ. *Vybrané kapitoly z instrumentální analýzy - studijní opora*. B.m.: VŠB - TU Ostrava. 2008
- [20] NĚMCOVÁ, Irena, Ludmila ČERMÁKOVÁ a Petr RYCHNOVSKÝ. *Spektrometrické analytické metody I*. Praha: Univerzita Karlova, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
- [21] MIHALJEVIČ, Martin, Ladislav STRNAD a Ondřej ŠEBEK. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*. 2004, roč. 98, č. 3, s. 123 – 130. ISSN 1213-7103.
- [22] *Geologická mapa 1:50 000 - Česká geologická služba* [online]. [vid. 10. květen 2014]. Dostupné z: [http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/show\\_map.php?mapa=g50&y=712636&x=983426&s=1](http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/show_map.php?mapa=g50&y=712636&x=983426&s=1)
- [23] *WebElements Periodic Table of the Elements | Periodicity | Abundance in Earth's crust / periodicity* [online]. [vid. 13. květen 2014]. Dostupné z: [http://www.webelements.com/periodicity/abundance\\_crust/](http://www.webelements.com/periodicity/abundance_crust/)

## SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ

Obrázek 1: Fázový diagram rozpustnosti Fe .....	17
Obrázek 2: Fázový diagram rozpustnosti Mn .....	18
Obrázek 3: Schéma ICP-OES [21] (názvy přeloženy do češtiny) .....	22
Obrázek 4: Schéma ICP-MS [22].....	23
Obrázek 5: Geologická mapa Mimoně a okolí .....	29
Obrázek 6: Vzorek MA .....	30
Obrázek 7: Geologická mapa Kytlice a okolí .....	31
Obrázek 8: Vzorek K-5.....	32
Obrázek 9: Vzorky v nádobkách na laboratorní třepačce.....	32
Obrázek 10: Vzorky v nádobkách umístěné ve vodní lázni .....	33
Tabulka 1: Koncentrace kovů pro různá činidla v 1. frakci.....	36
Tabulka 2: Koncentrace kovů pro různá činidla ve 3. frakci .....	36
Tabulka 3: Koncentrace kovů pro různá činidla ve 4. frakci .....	37
Tabulka 4: Porovnání koncentrací součtu pěti sekvenčních kroků a mikrovlnného rozkladu ..	38
Tabulka 5: Koncentrace kovů v jednotlivých krocích, vzorek MA .....	40
Tabulka 6: Koncentrace jednotlivých frakcí, vzorek K-5 .....	41
Tabulka 7: Koncentrace kovů při mikrovlnném rozkladu, vzorek K-5.....	42
Tabulka 8: Koncentrace Cr v kolonách .....	43
Graf 1: Zastoupení legujících prvků ve vzorku MA .....	44
Graf 2: Zastoupení jednotlivých frakcí ve vzorcích MA a K-5 .....	45
Graf 3: Celkový obsah Cr v jednotlivých dílech kolon.....	46
Graf 4: Koncentrace Cr v jednotlivých krocích, kolona 1 .....	46